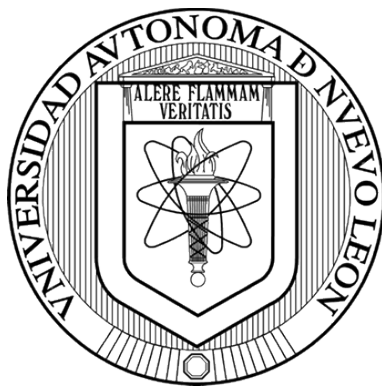


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Síntesis del electrocatalizador $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ para la obtención de H_2 a partir de la hidrólisis del agua

Por

Francisco Javier García Partida

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en
Química de los Materiales**

Noviembre, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

Síntesis del electrocatalizador $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ para la obtención de H_2 a partir de la hidrólisis del agua



Dr. Nora Aleyda García Gómez

Presidente




Dr. Luis Carlos Torres González

Secretario



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada

Vocal



Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora del Posgrado en Ciencias

**Síntesis del electrocatalizador NiSe₂/PANI para la obtención
de H₂ a partir de la hidrólisis del agua**

Dr. Vladimir García Hernández

Co-Asesor



Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Co-Asesora



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada

Comité tutorial



Dr. Luis Carlos Torres González

Comité tutorial

Dra. María de Jesús de la Garza Galván

Comité tutorial

A mi familia

Con dedicación especial a mi familia, quienes siempre estuvieron ahí para mí en cada momento, me alentaron en cada etapa y me siempre brindaron todo su apoyo y amor incondicional.

A Dios, por brindarme bendecirme con estas maravillosas oportunidades de seguir creciendo y por darme el mejor apoyo y felicidad, mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorga, a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones y equipos prestadas para realizar esta tesis, así como a la Unidad de Energías Renovables del Centro de Investigación Científica de Yucatán por permitirme realizar una estancia de investigación por un lapso de cuatro meses.

Me gustaría agradecer a mi directora de tesis la Dra. Nora A. García Gómez, quien confió en mí y me permitió formar parte de su grupo de investigación, la cual me permito decir es una gran familia, por apoyarme en durante todo el proyecto, por escucharme y brindarme consejo en todo momento.

A mis amigos y compañeros por todos esos momentos divertidos y de estrés que pasamos, especialmente a Edgar Ferreira “Quetzal” quien siempre está ahí cuando es necesario, por ser un gran amigo, a Francisco Acosta “Paquito” por siempre ayudarme en todas las dificultades y retos que se me presentaron, por enseñarme que divertirse no está peleado con ser un gran estudiante, a Ricardo Briones “Monster” por su apoyo y conocimiento, por apoyarme con mis dudas. Un agradecimiento especial a todo el equipo del laboratorio de materiales II Mario, Roberto, Arturo, Mike, Pato, Fanny, Moisés y Vanessa, por todos esos momentos dentro y fuera del laboratorio.

A mi novia Sonia García quien me apoyo en cada aspecto de mi vida profesional y personal, por ser una inspiración y motivo de siempre seguir adelante, por aguantarme en mis momentos más estresantes y compartir todas mis alegrías.

A mis padres Enrique Garcia y Nadia Partida quienes siempre estuvieron ahí durante todo el camino, dándome ese empujón que necesitaba cuando me sentía atascado, por aguantarme también y por ser los primeros en todo, a mi hermano Yael Garcia por todo el apoyo y ayuda que me ha brindado, por quedarse conmigo solo por hacerme compañía en mis desvelos, los amo de sobremanera, no podría estar más agradecido con Dios y la vida por la maravillosa familia que me tocó.

A Dios por todas las bendiciones y aprendizajes que me ha dado en la vida y por todas estas maravillosas personas que me rodean.

Resumen

Francisco Javier García Partida

Fecha de graduación: noviembre 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: SÍNTESIS DEL ELECTROCATALIZADOR NiSe₂/PANI PARA LA OBTENCIÓN DE H₂ A PARTIR DE LA HIDRÓLISIS DEL AGUA

Número de páginas: 61

Candidato para el grado de Maestro en
Ciencias con Orientación en Química de los
Materiales

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del estudio: Para mejorar el rendimiento de la reacción de hidrólisis es necesario el uso de los electrocatalizadores los cuales disminuyen la energía necesaria para la producción de hidrógeno. Atendiendo a esta necesidad, en el presente trabajo se abordó la síntesis y caracterización de un compuesto de diseleniuro de níquel soportado sobre polianilina la cual es una matriz semiconductor, que favorece la conducción de portadores de carga, para su síntesis se llevó a cabo un método de síntesis verde como lo es el hidrotermal, posteriormente se caracterizó estructural, morfológica, química y electroquímicamente mediante difracción de rayos X en polvos, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopia de energías dispersivas de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, Tafel y prueba de estabilidad.

Contribuciones y conclusiones: Se logró obtener el compuesto NiSe₂/PANI mediante el método de hidrotermal a condiciones de reacción menores a las reportadas para la síntesis del NiSe₂, disminuyendo así el gasto energético para la producción de este electrocatalizador. El compuesto NiSe₂/PANI 10% logró un comportamiento electroquímico sobresaliente al obtener un sobrepotencial de 140.1 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm², además de que este compuesto presenta una pequeña pendiente de Tafel de 40.5 mV/dec. El electrodo preparado con el compuesto de NiSe₂/PANI 10% logra una eficiencia del 75% para la reacción HER después de 18 h de uso continuo aplicando un potencial de 155 mV. Lo anterior lleva a concluir que la presencia de polianilina sí ayuda a disminuir el sobrepotencial del NiSe₂, por lo que este material compuesto es prometedor para su uso como electrocatalizador de la reacción HER.

CONTENIDOS

Contenidos.....	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabla	xii
Lista de ecuaciones	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
Justificación.....	2
Antecedentes	3
Análisis crítico	9
Aportación científica	10
Hipótesis.....	10
Objetivos	10
Objetivo general	10
Objetivos específicos	10
2. Fundamento Teórico	12
Métodos de síntesis.....	12
Síntesis en reactor hidrotermal.....	12
Métodos electroquímicos.....	14
Celdas electroquímicas.....	14
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	18

Difracción de rayos-X (DRX)	18
Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier	20
Microscopía electrónica de barrido.....	21
Microscopía electrónica de transmisión	22
Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X	23
Técnicas electroquímicas	25
3. Materiales y métodos	30
Reactivos	30
Síntesis del NiSe ₂ /PANI.....	30
Preparación de electrodos de trabajo.	32
Disposición de reactivos.....	33
4. Resultados y discusión	34
Síntesis.....	34
Caracterización	34
Difracción de rayos X.....	34
Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier	39
Microscopía electrónica de barrido.....	40
Microscopía electrónica de transmisión	43
Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X	47
Técnicas electroquímicas	48

5.	Conclusiones.....	55
6.	REFERENCIAS.....	57

Lista de Figuras

Figura 1 A) Selenización de una esponja de níquel para la formación de un electrodo.	7
Figura 2. Relación presión-temperatura para el agua dentro de un reactor hidrotermal. ²²	13
Figura 3. Esquema de una celda electroquímica ⁹	15
Figura 4. Potencial celular para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura a 1 atm. ⁹	16
Figura 5. Difracción de rayos X por los planos atómicos. ³²	19
Figura 6. Esquema de componentes del microscopio TEM ³⁴	23
Figura 7. Ilustración esquemática de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra. ³⁴	24
Figura 8. Voltamperometría lineal de barrido de la reacción de una especie para dar un producto. ³⁶	26
Figura 9. Señal de potencial en voltamperometría cíclica. ³⁶	27
Figura 10. Voltamperograma cíclico característico de una reacción redox reversible. ³⁶	28
Figura 11 a) Señal de potencial aplicado vs. tiempo en una cronoamperometria, b) Señal corriente medida vs. tiempo.	29
Figura 12. Esquema de reactor de hidrotermal	31
Figura 13. Difractogramas de las muestras de NiSe ₂ sintetizadas a diferentes condiciones de reacción.	35

Figura 14. Difractograma de NiSe ₂ , NiSe ₂ /PANI 10%, NiSe ₂ /PANI 19% y la ficha de difracción 01-088-1711 del NiSe ₂ fase tipo pirita.....	37
Figura 15. Difractograma de polianilina.	38
Figura 16. Espectro de FTIR de la polianilina y el compuesto NiSe ₂ /PANI....	39
Figura 17. Micrografía FE-SEM nanopartículas de NiSe ₂ sintetizadas por hidrotermal.	41
Figura 18. Micrografía SEM Polianilina después del ser sometida a las condiciones de reacción.....	42
Figura 19. Micrografía FE-SEM del compuesto NiSe ₂ /PANI 19%.....	42
Figura 20. Micrografía FE-SEM del compuesto NiSe ₂ /PANI 10%.....	43
Figura 21. Micrografía del compuesto NiSe ₂ /PANI 19%.....	44
Figura 22 Distribución de tamaño de partícula de NiSe ₂ /PANI 19%	45
Figura 23. Micrografía de campo claro del compuesto NiSe ₂ /PANI 19%.....	46
Figura 24. Micrografía de campo claro del compuesto NiSe ₂ /PANI 19 %.....	47
Figura 25. A) Micrografía TEM del compuesto NiSe ₂ /PANI 19% utilizando el detector de EDXS, Mapeo para de la micrografía TEM de NiSe ₂ /PANI para los elementos b) carbono, c) níquel, d) selenio.	48
Figura 26. Voltamperograma LSV de los materiales sintetizados y Pt/C como referencia	49
Figura 27. Pendientes de Tafel de NiSe ₂ /PANI, NiSe ₂ y Pt/C	51
Figura 28 Voltamperograma CV de NiSe ₂ /PANI 10%.....	52
Figura 29 Cronoamperograma de NiSe ₂ /PANI 10% aplicando un potencial de 155 mV vs RHE.	53

Lista de Tabla

Tabla 1. Condiciones para la síntesis de nanopartículas de NiSe ₂	30
Tabla 2 Disposición de residuos generados.....	33
Tabla 3. resumen de los sobrepotenciales obtenidos de los materiales sintetizados y Pt/C.	49

Lista de ecuaciones

$H_2O(vapor/gas) + \text{energía eléctrica} \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ Ecuación 1	3
$H(aq) + +e- \rightarrow H_{ads}$ Ecuación 2	4
$2 H(ads) \rightarrow H_2$ Ecuación 3	4
$H_{(aq)} + e^- + H_{ads} \rightarrow H_2$ Ecuación 4	4
$E_{op} = 1.23v + \eta_a + \eta_c + \eta_{otros}$ Ecuación 5.....	17
$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$ Ecuación 6.....	19
$i = i_0 e^{\alpha a n F \eta / RT} - e - \alpha c n F \eta / RT$ Ecuación 7	26

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la creciente demanda de energía requiere enormes esfuerzos orientados a la búsqueda de nuevas tecnologías que proporcionen energía limpia a partir de recursos renovables con beneficios tecnológicos, energéticos, ambientales y económicos. A nivel mundial nuestra principal fuente de energía proviene del uso de motores de combustión interna los cuales tienen una imperante dependencia de los cada vez más escasos combustibles fósiles, además de que favorecen el deterioro ambiental y en ellos se siguen procesos ineficientes de conversión de energía química a eléctrica¹.

A pesar del potencial y el rápido crecimiento de las tecnologías renovables, su aportación al suministro energético nacional es apenas el 12% del total, incumpliendo con lo estipulado para nuestro país en la Ley de Aprovechamiento de las Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (LAERFTE)².

Las celdas de combustible son consideradas como una alternativa viable para ir en vías de un desarrollo energético sostenible y seguro. A diferencia de los motores de combustión interna, estos dispositivos son de configuración sencilla, funcionamiento silencioso, alta eficiencia energética y con aplicaciones estacionarias, portátiles y de transporte³.

La clasificación de estos dispositivos está basada principalmente en el tipo de combustible que utiliza; por lo que estos determinan las reacciones

electroquímicas que se llevan a cabo en la celda, el tipo de catalizadores necesarios, el rango de temperatura en el que opera el dispositivo, entre otros⁴.

Aunque de manera limitada, en el mercado de nuestro país actualmente las celdas de combustible a base de H_2 ya son empleadas debido a que ofrecen altas eficiencias, capacidad y flexibilidad de combustible; su funcionamiento ininterrumpido permite su aplicación en sistemas de alerta sísmica, así como también en sistemas urbanos de transportación pública.

Sin embargo, uno de los mayores retos a los que se enfrenta la comercialización de las celdas es el hecho de que el 96 % del H_2 del mundo se obtiene a través de procesos de reforma de hidrocarburos, lo cual es un problema ya que el H_2 producido a partir de combustibles fósiles y su uso en celdas de combustible representa una desventaja económica, debido a que su costo por kW/h es más alto que el costo kW/h al utilizar directamente el gas natural como combustibles⁵.

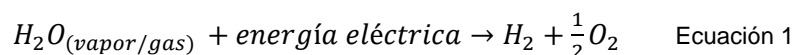
Justificación

Es de suma importancia trabajar en el desarrollo de nuevos materiales que logren una alta electroconversión catalítica para la producción de H_2 como fuente de energía a partir de la electrólisis del agua para ayudar a que no se limite el uso de los dispositivos alternos de energía por la economía basada en los combustibles fósiles que tenemos actualmente, sino más bien facilitar a la economía energética basada en el H_2 .

Por los anteriores motivos, esta investigación se enfoca en el desarrollo de materiales electrocatalizadores para incrementar la producción de H₂ mediante la reacción de generación de H₂ para su utilización en dispositivos generadores de energías renovables como las celdas de combustible.

Antecedentes

La electrólisis del agua es una opción prometedora para la producción de H₂ basada en estrategias renovables, además de ser una tecnología fácilmente escalable y respetuosa con el ambiente. La reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), genera hidrógeno molecular a través de la reducción electroquímica del agua y sustenta muchas tecnologías de energía limpia, la reacción general de separación de agua y la formación de H₂ es:



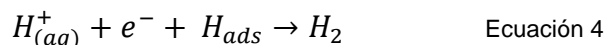
En condiciones ambientales se necesita aplicar una diferencia de potencial de 1.23 V entre los electrodos para separar el agua en sus componentes elementales. Pero existen ciertas resistencias en el sistema que provocan un sobrepotencial que aumenta la corriente necesaria para poder llevar a cabo la hidrólisis. El uso de catalizadores en los electrodos favorece la reacción, haciéndola más eficiente al reducir dicho sobrepotenciales.

La reacción de HER ha sido estudiada ampliamente en casi todos los metales de transición. El mecanismo generalmente aceptado para esta reacción en los electrodos metálicos en medios ácidos consiste en una secuencia de los tres

pasos mostrados a continuación. La primera de ellas es la etapa de Volmer o descarga:



Un átomo de hidrógeno adsorbido en la superficie (H_{ads}) se genera acoplando la transferencia de un solo electrón en la interfase con la transferencia de protones a la superficie. Después de la generación del H_{ads} , la reacción puede proceder de dos maneras. Una es la recombinación de dos átomos de H adsorbidos para generar H_2 después de la desorción como puede observarse en la ecuación 3 (paso de Tafel). La segunda vía, observada en la ecuación 4, se lleva a cabo mediante la protonación del H_{ads} acoplada a la transferencia de un electrón (paso de Heyrovsky).



La fuerza de la interacción H_{ads} -metal juega un papel crítico en la determinación de la actividad catalítica del electrodo metálico⁶⁻⁸.

Los catalizadores basados en metales nobles representan el punto de referencia de desempeño para la separación electroquímica del agua, siendo el platino uno de los catalizadores para HER más utilizados, porque requiere poco sobrepotencial para generar altas densidades de corriente catódicas; en especial el platino al ser el electrocatalizador más utilizado, ya que presenta un bajo sobrepotencial y una pendiente de Tafel pequeña. Sin embargo este material es

poco abundante en nuestro planeta, por lo que la producción de H_2 a gran escala además de no ser viable debido al alto costo de este metal precioso^{9,10}.

Se han realizado diversos esfuerzos por disminuir la cantidad de platino necesario para la generación de H_2 . En el año 2011, Subbaraman et al. mejoraron la actividad de HER en la división del agua mediante el uso de un compuesto de $Li^+/Ni(OH)_2/Pt$; utilizando al $Ni(OH)_2$ como co-catalizador, ya que juega un papel importante en la formación de H_{ad} y OH_{ad} en la capa de Pt_{11} favoreciendo la actividad para la formación de H_2 .

Sin embargo, el uso de platino dificulta el desarrollo de estas tecnologías por su elevado costo y escasez; es por lo que, en recientes años, los metales en transición han sido el centro de atención en investigaciones para el desarrollo de catalizadores utilizados en la separación de agua. Los óxidos, sulfatos, fosfatos y especialmente los calcogenuros como sulfuros y seleniuros de estos metales, tienen resultados sobresalientes. A pesar de que sus desempeños electrocatalíticos son inferiores a los del Pt, su abundancia en la naturaleza permite que sean una promesa para la sustitución de los metales nobles¹².

En el año 2013, J. Xie et al. realizaron una investigación sobre el MoS_2 , pues es un material abundante en la naturaleza y presenta actividad catalítica a una densidad de corriente de $13 mA/cm^2$ un sobrepotencial de 200 mV y con una pendiente de Tafel de 88 mV/dec, sin embargo el bajo número de sitios activos afecta de manera importante el desempeño de este material como catalizador¹³. En el año 2015, Rong Li et al. obtuvieron un material decorado de nanoflores de

MoS₂ y nanopartículas de Cu sobre una matriz de óxido de grafeno reducido (rGO), se encontró un incremento en la actividad del proceso HER dando una pendiente de Tafel de 41 mV/dec y un sobrepotencial de inicio de 126 mV; el Cu y la matriz de rGO contribuyeron con el incremento de la conductividad eléctrica y la estabilidad bajo condiciones ácidas¹⁴.

En el año 2008 Armstrong et al. utilizaron distintas bacterias con enzimas hidrogenasas para estudiar sus propiedades catalíticas para la producción de H₂, ellos encontraron que las enzimas pueden catalizar la conversión de protones y electrones en hidrógeno molecular a un potencial cercano al termodinámico, dichas enzimas pueden llegar a tener una actividad catalítica mayor a la del platino^{8,15,16}. Por ello decidieron estudiar la composición en los sitios activos de las hidrogenasas, ya que en estos sitios es donde se lleva a cabo la reacción HER y en todos los casos, en los sitios activos de las enzimas se encuentran presentes los metales Ni y Fe, lo cual nos indica que estos metales toman un papel importante para la reacción HER¹⁵.

Gracias al buen desempeño de calcogenuros de metales en transición. En el año 2013, Gao et al, estudiaron el comportamiento de catalizadores a base de Ni, específicamente de NiSe de morfología tipo erizo de mar, el cual mostró una pendiente de Tafel de 64 mV/dec, un sobrepotencial de 200 mV y mayores densidades de corriente con respecto a los anteriores catalizadores de MoS₂. Sin embargo, el material presentó baja estabilidad en las condiciones de reacción, lo que conlleva un problema para su aplicación.¹⁷

En el año 2015, Shuo Chen et al. sintetizaron una esponja porosa híbrida de NiSe₂/Ni obteniendo un sobrepotencial a una densidad de corriente de 10 mA/cm² y una pendiente de Tafel de 143 mV y 49 mV/dec respectivamente. En este reporte también se observa que al ser poroso el material tiene una mayor área superficial ofreciendo una mayor cantidad de sitios activos en los cuales se lleva a cabo la reacción HER, como se observa en la Figura 1^{17,18}.

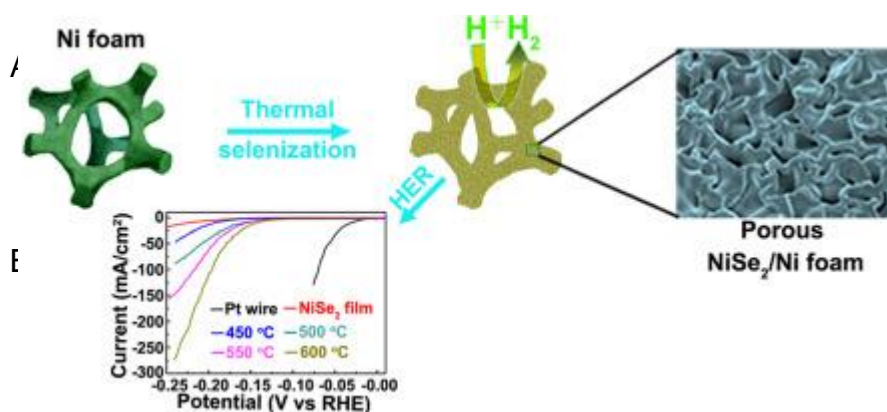


Figura 1 A) Selenización de una esponja de níquel para la formación de un electrodo.
B) Voltamperometría de barrido lineal del compuesto de NiSe₂/Ni preparado a diferentes temperaturas

En el año 2015, Jun Lou et al. sintetizaron nanopartículas de NiSe₂ con estructura tipo octaédrica por el método hidrotermal. Posteriormente, el material fue sometido a pruebas electroquímicas en donde se encontró que tiene una alta estabilidad en medio ácido, altas actividades electrocatalíticas para el proceso HER lo que les permitió obtener un sobrepotencial de 170 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm² y una pendiente de Tafel de 31.1 mV/dec, la cual es similar a la del platino (30 mV/dec)¹⁹. Concluyeron que la estructura cristalina juega un papel muy importante en estos resultados.

El principal problema que presentan los calcogenuros utilizados como electrocatalizadores es su baja conductividad^{10,12,15,17}; para incrementar la conductividad de dichos materiales, estos suelen fijarse a un soporte conductor. Es por esto que se han desarrollado electrodos soportados en bases de carbón conductor¹⁴ y electrodos auto soportados los cuales utilizan la matriz de un precursor como soporte¹⁹.

Los materiales soportados en carbón facilitan el transporte de electrones (e-) a través de su estructura⁸. En el año 2014 Yi Cui et al. sintetizaron nanopartículas de CoSe₂ sobre fibras de carbón, obteniendo una alta estabilidad electroquímica, una pendiente de Tafel de 40 mV/dec y un sobrepotencial de 137 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm².²⁰

En el año 2015 Pin He et al. lograron sintetizar nanohojas de polianilina (PANI) decoradas con MoS₂ y obtuvieron una reducción de casi el 50% de la pendiente de Tafel obteniendo 49 mV/dec y un sobrepotencial de 170 mV en medio ácido. La mejora en el desempeño de este material se debe a que este polímero presenta alta flexibilidad, alta capacidad de dispersión la cual evita la aglomeración del catalizador y alta conductividad debido a los enlaces deslocalizados en su estructura lo que facilita así el transporte de electrones. Además, el nanocompuesto MoS₂/PANI mostró una alta estabilidad a largo plazo incluso después de 500 ciclos.²¹

Análisis crítico

Tomando en cuenta todo lo anterior, para llevar a cabo la reacción de evolución de H_2 de manera rápida y con bajo costo energético es necesaria la implementación de electrocatalizadores. Los rendimientos más altos están dados con materiales hechos a base Pt, lo que eleva el costo de los dispositivos y dificulta su disponibilidad. Es de gran importancia la búsqueda de materiales abundantes en el planeta que presenten una eficiente actividad catalítica para el proceso HER. Los calcogenuros de Ni, Fe, Mo y Co han sido de interés en recientes años para la sustitución del Pt. Con el fin de incrementar su conductividad y número de sitios activos, estos metales pueden ser soportados en una matriz conductora como la polianilina (PANI), debido a que este polímero presenta enlaces deslocalizados en su estructura y facilita así el transporte de electrones, por otro lado, el uso de este polímero de la familia de los polímeros semiflexibles aporta una mejora en las propiedades mecánicas para los materiales sintetizados.

Otro aspecto importante para tomar en cuenta es el método de síntesis del material, ya que dependiendo de este pueden variar la morfología y estructura cristalina que presenta el electrocatalizador, lo que provoca una diferencia en su actividad electrocatalítica.

Es por lo que, en el presente trabajo, se propone el desarrollo de electrocatalizadores para la reacción de HER compuestos por calcogenuros de

níquel soportados en polianilina, además de la evaluación de sus sitios activos y niveles energéticos.

Aportación científica

Obtención de un compósito de NiSe₂/PANI y su caracterización electroquímica como electrocatalizador para reacciones HER en medio ácido.

Hipótesis

La presencia de PANI en compósito con NiSe₂ presenta una pendiente de Tafel y un sobrepotencial menor con respecto al NiSe₂ para la reacción HER.

Objetivos

Objetivo general

- Obtener el compósito NiSe₂/PANI para ser utilizado como electrocatalizador en la producción de H₂ a partir de la hidrólisis del agua.

Objetivos específicos

- Sintetizar NiSe₂/PANI mediante hidrotermal.
- Caracterizar morfológicamente el NiSe₂/PANI por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y de transmisión (TEM).
- Caracterizar la composición química y cristalográfica del NiSe₂/PANI mediante difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de infrarrojo con

transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS).

- Evaluar electroquímicamente la actividad catalítica del compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ mediante voltamperometría cíclica y lineal.
- Determinar la pendiente de Tafel del material sintetizado.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Métodos de síntesis

Síntesis en reactor hidrotermal

Actualmente se define a la reacción hidrotermal como: cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente (ya sea acuoso o no acuoso) por encima de la temperatura ambiente y a una presión superior a 1 atm en un sistema cerrado²². Para comprender las reacciones hidrotérmicas, las propiedades del disolvente en condiciones hidrotérmicas deben de conocerse y tomarse en cuenta, en la Figura 2 se muestra la relación presión-temperatura a los distintos porcentajes de llenado de un reactor de hidrotermal utilizando como solvente agua. Es de suma importancia determinar el porcentaje de volumen ocupará la solución en el reactor de hidrotermal ya que es lo que limitará la temperatura a la que puede ser sometido el reactor sin ser un riesgo.

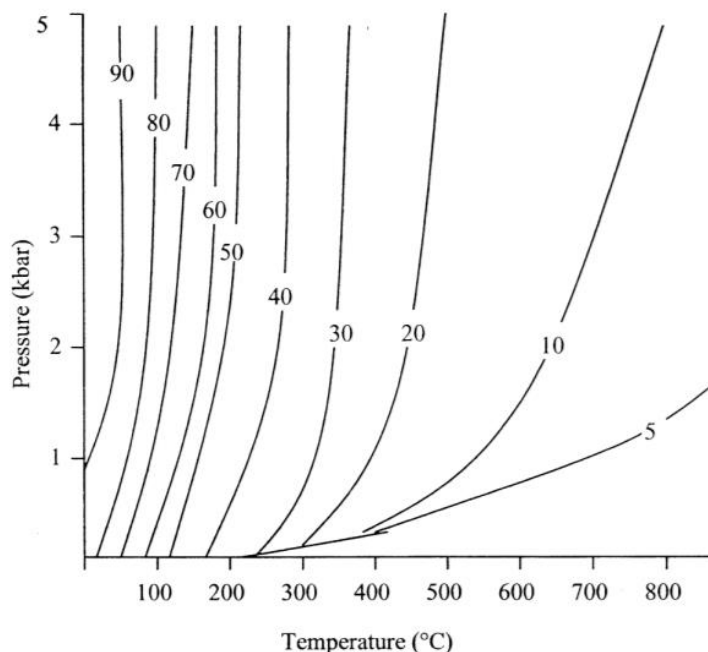


Figura 2. Relación presión-temperatura para el agua dentro de un reactor hidrotermal.²²

El agua es uno de los disolventes más importantes presentes en la naturaleza en cantidad abundante y tiene propiedades notables como medio de reacción en condiciones hidrotermales especialmente en el punto crítico. Una de las mayores ventajas de usar agua es el beneficio ambiental además de ser más económico que otros solventes, y puede actuar como un catalizador para la formación de los materiales deseados al ajustar la temperatura y la presión, no es tóxico, no es inflamable, no es cancerígeno, no es mutagénico y termodinámicamente es estable, otra ventaja es que el agua es muy volátil, por lo que puede eliminarse del producto muy fácilmente.²³

A diferencia de muchos métodos avanzados de síntesis los costos respectivos para instrumentación, energía y precursores son mucho menores para las

síntesis llevadas a cabo utilizando el método hidrotermal. Desde la perspectiva ambiental, los métodos hidrotermales son más benignos para el medio ambiente que muchos otros métodos. Las bajas temperaturas de reacción también evitan otros problemas encontrados con los procesos de alta temperatura.

Métodos electroquímicos

Celdas electroquímicas

Los sistemas electroquímicos, son dispositivos que comúnmente están compuestos por 2 electrodos, cátodo en donde ocurren las reacciones de reducción y ánodo en el que ocurren las reacciones de oxidación, electrolito y una fuente de poder. Las celdas electroquímicas se ocupan de los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de las fases químicas, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito). La carga se transporta a través del electrodo por el movimiento de electrones y iones positivos, como se aprecia en la Figura 3. Los materiales típicos de los electrodos son comúnmente materiales conductores, aunque también se conoce del buen desempeño de otros materiales como semiconductores, los electrolitos utilizados con mayor frecuencia son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, como H^+ , Na^+ , Cl^- , ya sea en agua o en un disolvente no acuoso^{9,24-26}.

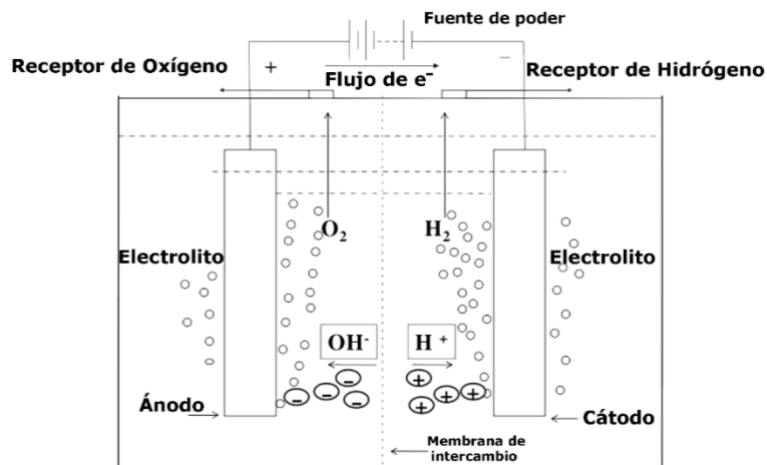


Figura 3. Esquema de una celda electroquímica

La electrólisis es un término que se define ampliamente para incluir los cambios químicos que acompañan a las reacciones faradaicas en electrodos en contacto con los electrolitos, en este caso la electrólisis del agua se refiere a la separación electroquímica del agua dando como resultado H_2 y O_2 .

Reacción de evolución de hidrógeno

La reacción de evolución del hidrógeno (HER) es uno de los procesos electroquímicos más estudiados, este se conoce desde el siglo XVIII. La reacción de evolución del hidrógeno es la producción de hidrógeno a través del proceso de electrólisis del agua y esta se basa en el desorbimiento de moléculas provenientes de la superficie del cátodo, usualmente se utilizan metales tales como: platino o metales preciosos

Los iones de hidrógeno a menudo se combinan después de sufrir una reducción para generar gas de hidrógeno, provocado por los electrones que se encuentran en las áreas catódicas. La reacción del hidrógeno en áreas catódicas es capaz de alterar el equilibrio entre el hidroxilo, que es alcalino, y los iones de hidrógeno, lo que hace que la solución sea más básica o menos ácida.²⁷

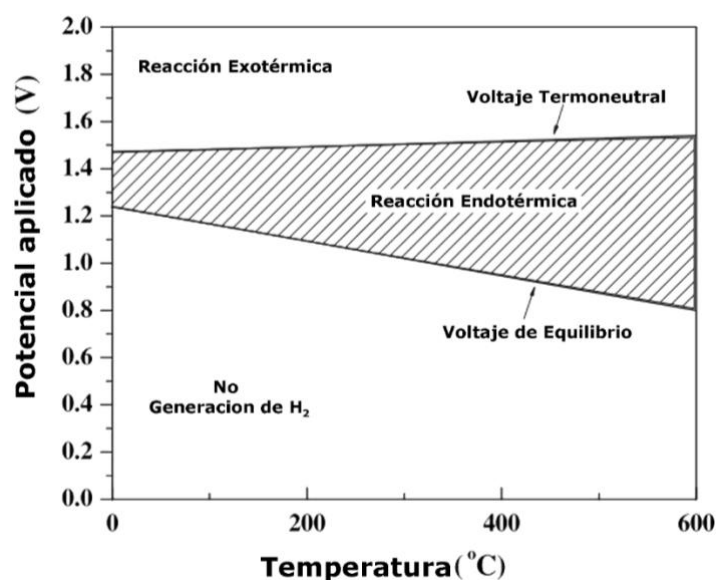


Figura 4. Potencial celular para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura a 1 atm.⁹

El potencial termodinámico para la disociación del agua es 1,23 V a 25 ° C y 1 atm^{9,11,19,28,2930}, como se observa en la Figura 4. Sin embargo, de hecho, debemos aplicar voltajes más altos que el valor potencial termodinámico para poder lograr división electroquímica del agua, a este exceso de potencial se le conoce como sobrepotencial (η) y se aplica principalmente para superar las barreras intrínsecas de activación presentes en ambos ánodo (η_a) y el cátodo (η_c), así como algunas otras resistencias (η_{otras}), tales como resistencia a la solución y

la resistencia de contacto⁹. Por lo tanto, el potencial práctico de operación de la hidrólisis del agua puede ser descrita como:

$$E_{op} = 1.23v + \eta_a + \eta_c + \eta_{otros} \quad \text{Ecuación 5}$$

Tomando en cuenta la ecuación 5, se entiende que la reducción de los sobrepotenciales por métodos adecuados es el tema central con el fin de hacer que la reacción de disociación del agua de energía eficiente. η_{otros} puede reducirse mediante la optimización del diseño de la celda electrolítica, mientras que η_a y η_c tienen que ser minimizado mediante catalizadores de la evolución de oxígeno y la evolución de hidrógeno altamente activos, respectivamente. En este contexto, es importante el desarrollo de catalizadores de disociación de agua eficientes, además de que sean preferiblemente basados en materiales abundantes y sustentables.³¹

Sumado a lo anterior la eficiencia de la reacción HER y su capacidad de ajuste dependen del electrocatalizador en términos de composición y morfología¹⁹.

Electrocatalizador

Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica. Los materiales catalizadores modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. Los electrocatalizadores son una forma específica de catalizadores que funciona en la superficie del electrodo o puede ser el propio electrodo al serle aplicado un voltaje. El electrocatalizador ayuda en la transferencia de electrones entre el

electrodo y los reactivos, y/o facilita la transformación química intermedia descrita por una semirreacción completa.^{5,9,25}

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que:

1. Son capaces de dispersar la onda
2. Están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda (del orden de los espacios interatómicos de los sólidos). Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto. En la Figura 5 se examinan las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por una disposición ordenada de átomo.^{32,33}

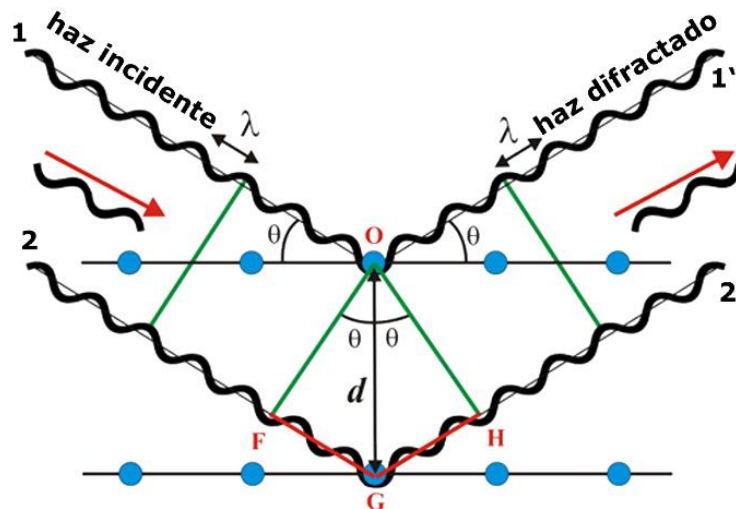


Figura 5. Difracción de rayos X por los planos atómicos.³²

Se consideran dos planos paralelos de átomos que tienen los mismos índices de Miller h, k, l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos según el ángulo (θ). Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos O y G. Según el ángulo θ con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1-O1' y 2-G-2' equivalgan a un número entero, n , de longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción está dada por la ecuación 6³²:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ecuación 6}$$

La ecuación 6 es conocida como Ley de Bragg; donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero, siempre que θ no exceda la unidad. Así, se obtiene una expresión simple que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz

difractado. La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o policristalina, misma que consiste en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a radiación de rayos X monocromática.

Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

La radiación infrarroja se refiere a la región del espectro electromagnético comprendida entre el visible y las microondas. Cuando los compuestos orgánicos absorben radiación infrarroja en el rango $10,000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, esta energía es convertida en vibraciones moleculares. Dicha absorción está cuantizada, sin embargo, los espectros vibracionales aparecen como bandas en lugar de líneas ya que un único cambio de estado de vibración va acompañado de varios cambios de energía rotacional. La frecuencia de la absorción depende de la masa relativa de los átomos, la fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares:

1. Estiramiento
2. Flexión

El estiramiento se refiere a un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, de manera que la distancia interatómica está aumentando o disminuyendo. La flexión consiste en el cambio del ángulo de enlace con un átomo común o el movimiento de los átomos con respecto el uno del otro. Solamente aquellas vibraciones que resulten en un cambio rítmico en el momento dipolar de la molécula son observadas en el IR. Las posiciones de las bandas en el espectro

IR están presentadas como números de onda $\bar{\nu}$ cuya unidad es el centímetro recíproco (cm^{-1}); esta unidad es proporcional a la energía vibracional. La intensidad de las bandas puede ser expresada como transmitancia o absorbancia. Dado que las absorciones de energía están cuantizadas, la espectroscopia infrarroja puede brindar información acerca de los grupos funcionales presentes en la molécula.³³

Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas en inglés SEM, a diferencia del microscopio óptico utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones el cual es utilizado para bombardear la muestra, permitiendo que los electrones interactúen con la muestra, con diferentes detectores recolectan los electrones y estos proporcionan distinta información dependiendo del tipo de detector, los electrones detectados de la interacción con la superficie de la misma sirven para crear una imagen que refleja las características topográficas y superficiales de la muestra; proporcionando información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.^{32,34}

Algunos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la

resolución espacial al mismo tiempo que se minimizan cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.³⁵

Microscopía electrónica de transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM por sus siglas en inglés, se basa en el análisis de los electrones transmitidos a través de una muestra para formar imágenes del material. Debido a que el electrón es una partícula cargada que interacciona fuertemente, la energía que irradia la muestra debe estar entre el rango de 100 a 300 eV. Una parte de esos electrones son transmitidos, otros dispersados y otros difractados, todas estas señales se pueden utilizar para obtener características propias de la muestra. Las señales que traspasan las muestras son las que se utilizan para la microscopía electrónica de transmisión, para que suceda esto, se requiere que la muestra tenga un espesor menor a 200 nm aproximadamente, esta muestra se coloca en el soporte de la muestra (o llamada rejilla de TEM, que consiste en un marco de metal y una película a base de carbono) equipado con un brazo mecánico para controlar la posición y sosteniendo la muestra.³⁴

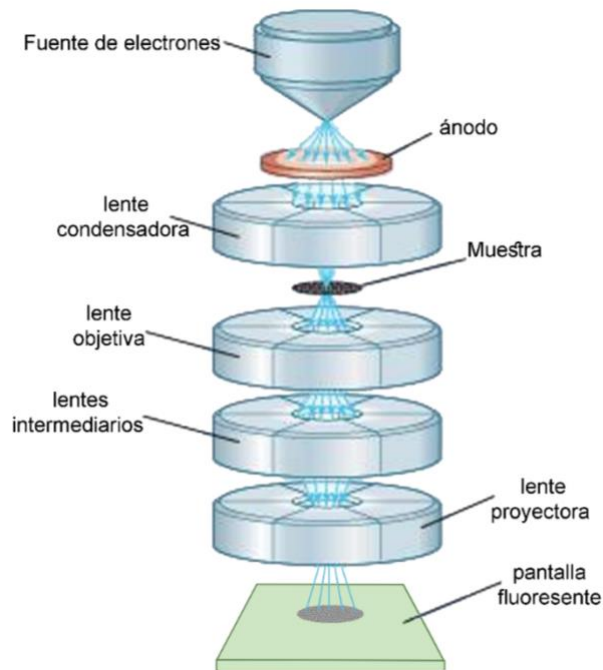


Figura 6. Esquema de componentes del microscopio TEM³⁴

En la Figura 6 se observan los componentes más importantes del TEM donde se puede observar que al hacer uso de lentes condensadoras, la información de una muestra es adquirida por los haces de electrones paralelos, los electrones transmitidos son reenfocados y los magnificados por un sistema de lentes electromagnéticas que consta de dos lentes que enfocan los electrones después de que pasan a través de la muestra, y se proyectan en una pantalla de fósforo para convertir la imagen de los electrones detectados.³⁴

Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X

La espectroscopia de energías dispersivas de rayos X es una herramienta poderosa para realizar microanálisis cualitativos de rayos X.

En la columna del SEM o del TEM, los electrones se aceleran a través de un campo eléctrico, adquiriendo así energía cinética. Al chocar con la muestra, esta energía se deposita en la superficie de esta y su disipación produce una variedad de señales útiles para diferentes análisis como se representa en la Figura 7.

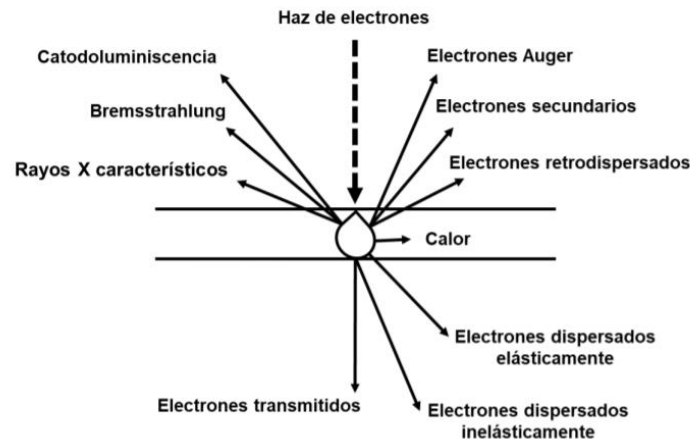


Figura 7. Ilustración esquemática de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra.³⁴

Cuando se expulsa un electrón de una capa atómica interna por interacción con el haz de electrones de alta energía, el resultado es un ion en estado excitado. A través de un proceso de relajación este ion excitado abandona la energía para volver a un estado fundamental normal. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones en las cuales un electrón de una capa exterior "cae" en una vacante de una capa interna. Cada caída da como resultado la pérdida de una cantidad específica de energía, es decir, la diferencia de energía entre la capa vacante y la capa que contribuye con el electrón. Esta energía es expulsada en forma de rayos X. La energía de dicha

radiación electromagnética indica de forma única el elemento del que procede, de ahí el característico nombre de rayos X.³⁴

Técnicas electroquímicas

Voltamperometría lineal de barrido

Las curvas de polarización muestran la dependencia entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente, relaciones graficadas i vs. E como se muestra en la Figura 8. Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente, gracias a esta técnica se pueden observar a que potenciales se empieza a llevar a cabo una reacción, o también que densidad de corriente es generada al aplicar un potencial específico. La información proporcionada por esta técnica será de gran utilidad para determinar el comportamiento electroquímico del electrocatalizador, así como también para cuantificar la suma de las resistencias presentes en el sistema midiendo el sobrepotencial necesario para producir una corriente específica.²⁵

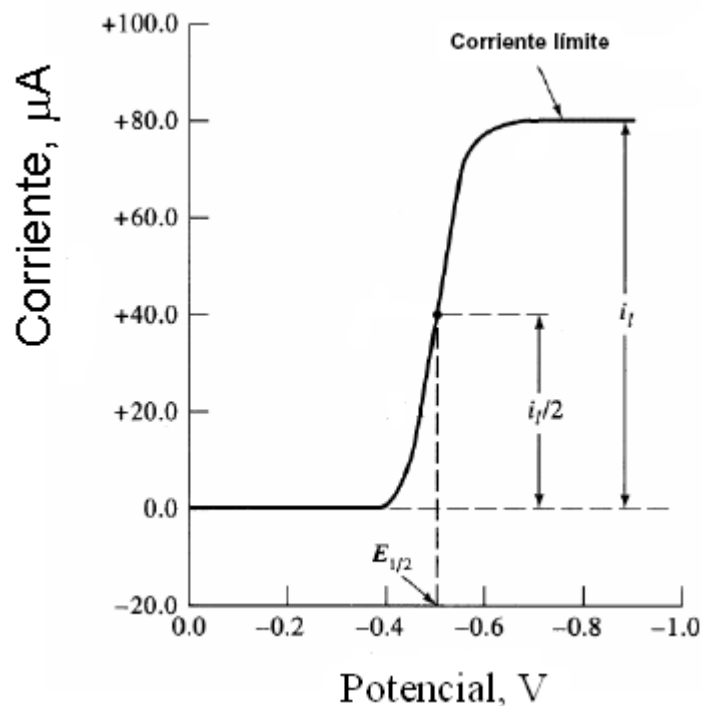


Figura 8. Voltamperometría lineal de barrido de la reacción de una especie para dar un producto.³⁶

A partir de los datos obtenidos gracias a esta técnica se puede obtener la pendiente de Tafel graficando el sobrepotencial del material contra el logaritmo base 10 de la densidad de corriente (η vs log densidad de corriente). De acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer mostrada en la ecuación 7 con la pendiente obtenida de la gráfica se puede obtener el coeficiente de transferencia lo que nos da información acerca de la cinética de la reacción que se lleva a cabo en el electrodo²⁵.

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} \right) - e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría cíclica, la variación de la corriente en un electrodo estacionario es provocado por una señal de potencial de forma triangular, esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica en la que se basa el método. El potencial se varía linealmente primero de potenciales menores a potenciales mayores, a una cierta velocidad de barrido, cuando se llega al valor máximo, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original. Los ciclos de excitación se repiten varias veces y los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de inversión tal como se muestra en la Figura 9.

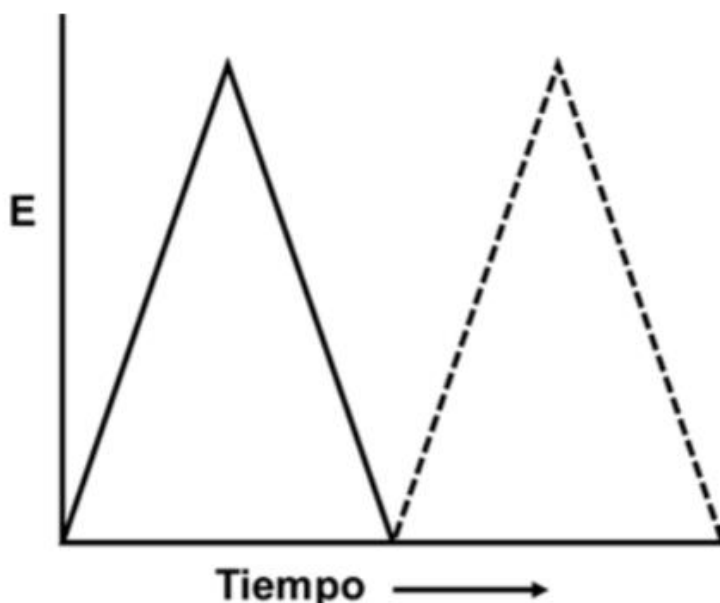


Figura 9. Señal de potencial en voltamperometría cíclica.³⁶

En la Figura 10 se presenta un voltamperograma cíclico característico para una reacción de transferencia de carga reversible. Los parámetros importantes son el potencial de pico catódico E_p^{red} , el potencial de pico anódico E_p^{ox} , la

corriente de pico catódica I_p^{red} y la corriente de pico anódica I_p^{ox} . Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico catódica y anódica son aproximadamente iguales, pero de signo contrario, y la diferencia entre los potenciales de pico es de $0.059/n$, donde n es el número de electrones transferidos en la reacción.³⁶

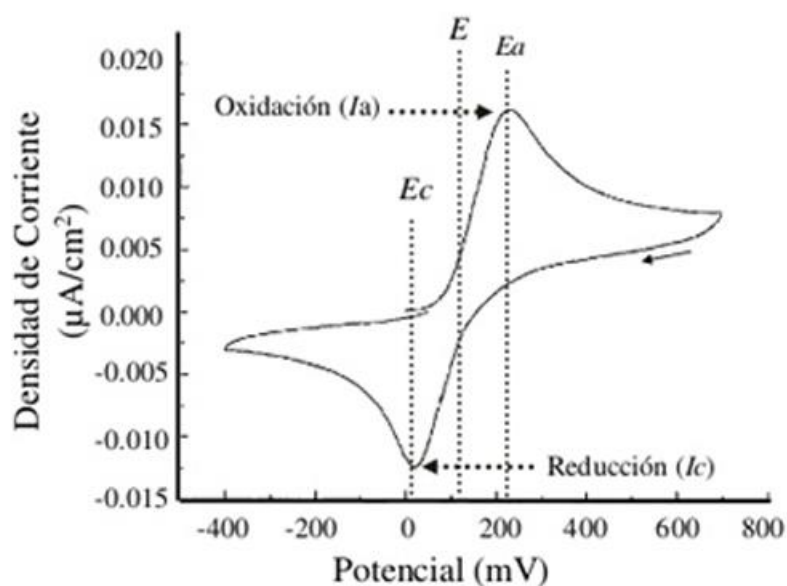


Figura 10. Voltamperograma cíclico característico de una reacción redox reversible.³⁶

Cronoamperometría

Esta técnica consiste simplemente en la aplicación de un voltaje durante un cierto intervalo de tiempo y el registro de la corriente resultante en dicho lapso, como se logra observar en la Figura 11.

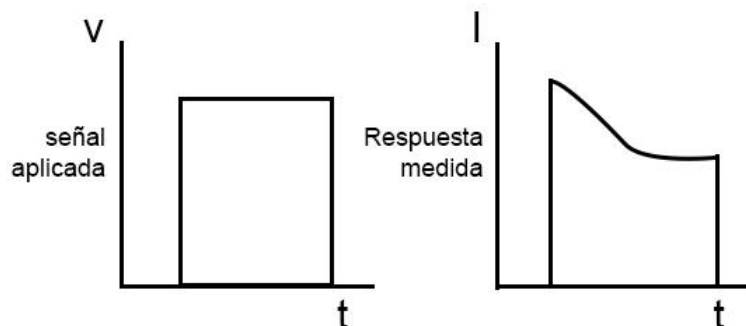


Figura 11 a) Señal de potencial aplicado vs. tiempo en una cronoamperometría, b) Señal corriente medida vs. tiempo.

Esta corriente se conoce como cronoamperometría de impulso sencillo y la variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. Esta técnica puede usarse para evaluar la eficiencia de un catalizador observando los cambios en la respuesta de la corriente producida.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Los precursores utilizados en este proyecto fueron de grado reactivo, por lo que se utilizaron sin purificación previa. Las especificaciones de cada sustancia utilizada son detalladas más adelante.

Síntesis del NiSe₂/PANI

La síntesis de las NiSe₂ se realizó en un solo paso con el método hidrotermal de síntesis verde, para de esta manera disminuir el uso de energía y tener un proceso más sustentable, es por lo que se propusieron las distintas condiciones mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones para la síntesis de nanopartículas de NiSe₂

Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	
10 h	200 °C	
6 h	200 °C	160 °C
4 h	200 °C	160 °C

Se preparó una solución con 1 mmol de NiCl₂·6 H₂O y 1.6 mmoles de Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en 30 mL de agua desionizada, posteriormente se le agregaron 0.1 moles de NaOH para alcalinizar la solución, y se le agregó selenio el polvo con una relación molar 2:1 con respecto al níquel, la solución se mezcló utilizando un agitador magnético durante 30 minutos para homogenizar

la solución, posteriormente la solución se transfirió a un reactor de hidrotermal de teflón, como el que se muestra en la Figura 12, el cual se calentó a las condiciones expuestas en la Tabla 1 posteriormente se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó toda la noche.



Figura 12. Esquema de reactor de hidrotermal

Una vez seleccionado la mejor condición para la síntesis de las nanopartículas de NiSe_2 , se procedió a sintetizar el compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ se realizó el mismo procedimiento que el utilizado para las nanopartículas de NiSe_2 , agregando polianilina en concentraciones de 19% y 10% p/p en la solución que se mezcló y transfirió al reactor de hidrotermal

Preparación de electrodos de trabajo.

Una vez caracterizado el material sintetizado, se determinó su comportamiento electroquímico. Las pruebas se realizaron en una celda de tres electrodos utilizando como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.5 M, como contraelectrodo una barra de grafito, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Hg/HgSO_4 , y como electrodo de trabajo los diferentes materiales sintetizados, además del electrodo comercial Pt/C como comparación.

Para las pruebas electroquímicas se llevó a cabo la preparación de tintas electrocatalíticas, como solvente se utilizó 10 μL de isopropanol y 10 μL de Nafion 5% p/p por cada mg de material. Para mezclar la tinta se utilizó un vortex durante 10 minutos, generando una solución la cual se metió a un baño de ultrasonido durante 35 minutos para generar una mejor dispersión de las partículas del catalizador en la solución. Se depositó 5 μL de la tinta preparada en 2 descargas de 2.5 μL sobre un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, este electrodo de trabajo se utilizó para realizar las pruebas electroquímicas, siempre y cuando la superficie del electrodo depositado no se observaran defectos significativos como agrietamiento de la superficie o acumulación en un solo punto de la superficie.

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico y el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la reacción de HER en cada una de estos electrocatalizadores, se empleó la técnica de LSV. Para ello, se realizó un barrido

de potencial en el rango de 0.2 V hasta -0.4 V vs. RHE, a una velocidad de 5 mV/s.

Para observar la estabilidad del desempeño del material sintetizado para la producción de H₂, se realizaron 100 ciclos mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial 0 V a -0.2 V vs RHE, a una velocidad de barrido de 1mV/s

Disposición de reactivos

La disposición de todos los residuos, tanto sustancias químicas como material desechable, generados a lo largo de este trabajo se hizo de acuerdo con la normativa vigente de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Tabla 2 Disposición de residuos generados

Residuo	Contenedor
NaOH	A
H ₂ SO ₄	A
NiCl ₂ (sol)	A
EDTA	A
NiSe ₂	B

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis

Una vez realizada la síntesis utilizando las condiciones ya mencionadas en el capítulo de materiales y métodos en el apartado de síntesis, se obtuvo un polvo negro el cual se caracterizó por las técnicas antes descritas.

Caracterización

Difracción de rayos X

Se caracterizó la estructura cristalina del compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ con las diferentes síntesis realizadas, así como de las nanopartículas de NiSe_2 y la PANI por separado.

En la Figura 13 se pueden observar los diferentes difractogramas de las muestras sintetizadas, así como también los patrones de difracción reportados en la literatura contra los cuales se comprarán los difractogramas obtenidos. Los difractogramas f) y g) de la Figura 13 corresponden a los patrones del NiSe_2 (ICDD 01-088-1711) con una fase tipo pirita y al Selenio hexagonal (ICDD 00-006-0362), respectivamente. En la Figura 13 e) se observa el difractograma correspondiente a la síntesis de NiSe_2 durante 10 h de reacción a 200 °C, condiciones obtenidas de la literatura, el cual presenta señales que corresponden a la familia de planos de la fase tipo pirita del NiSe_2 . Una vez caracterizado este material se decidió realizar la síntesis en condiciones más suaves disminuyendo la temperatura y el tiempo de reacción, dando como resultado los difractogramas

mostrados en la Figura 13. En los difractogramas de las muestras sintetizadas durante 6 h a 160 y 200 °C se observan las mismas señales de difracción, corroborando así que en estas condiciones de reacción también se obtuvieron los cristales de NiSe₂ con fase tipo pirita sin fases secundarias no deseadas.

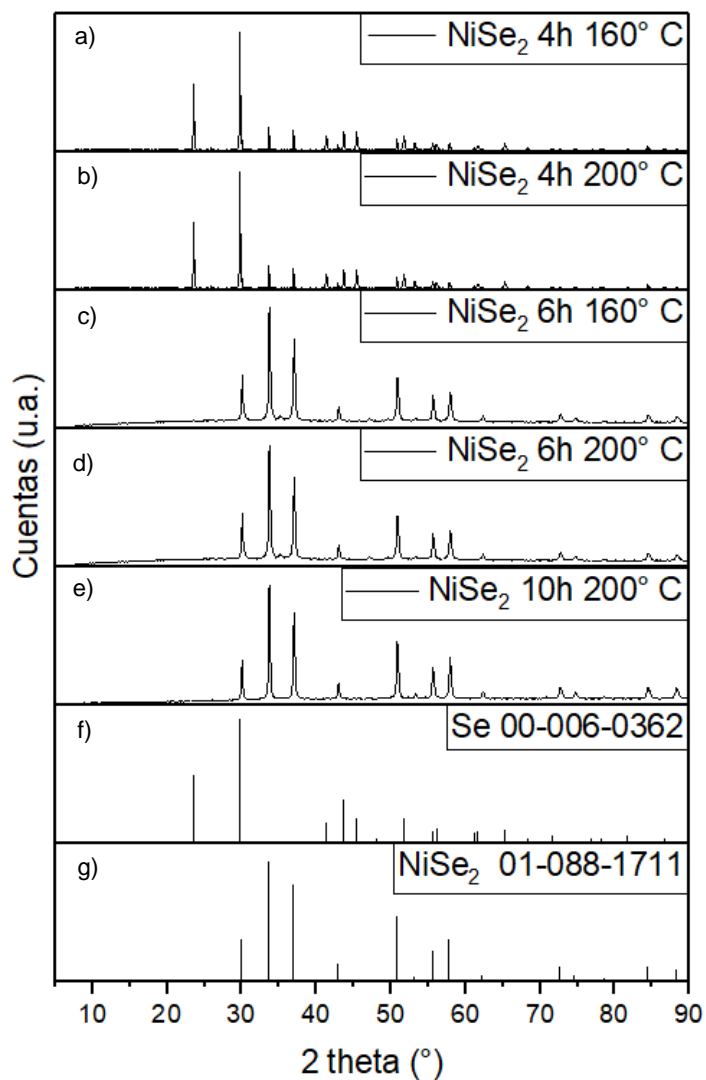


Figura 13. Difractogramas de las muestras de NiSe₂ sintetizadas a diferentes condiciones de reacción.

Sin embargo, en las muestras sintetizadas a 200 y 160 °C durante 4 h se observan diferentes señales las cuales corresponden a diferentes materiales, en

los ángulos 2θ de 23° y 29.7° se encuentran las señales características de Se hexagonal, lo que nos indica que en estas condiciones de reacción no se logró obtener la fase pura del NiSe_2 , por lo que se decidió proseguir el resto de las caracterizaciones con las condiciones de síntesis del NiSe_2 con fase pirita pura sintetizado bajo las condiciones más suaves, las cuales son 6 horas de reacción a 160°C .

En la Figura 14 se puede observar los difractogramas de los compósitos sintetizados $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ 19%, $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ 10%, y las nanopartículas de NiSe_2 donde las señales de difracción observadas en los ángulos de 2θ : 30° , 33° , 37° , 42° , 51° , 55° y 57° que corresponden a los planos cristalinos (200) (210) (211) (220) (311) (023) (321) de acuerdo con la ficha 01-088-1711 correspondiente a NiSe_2 con estructura tipo pirita, corroborando de esta manera la exitosa síntesis de los cristales de NiSe_2 mediante el método hidrotermal, así como también se descartó de la presencia de subproductos y de impurezas.

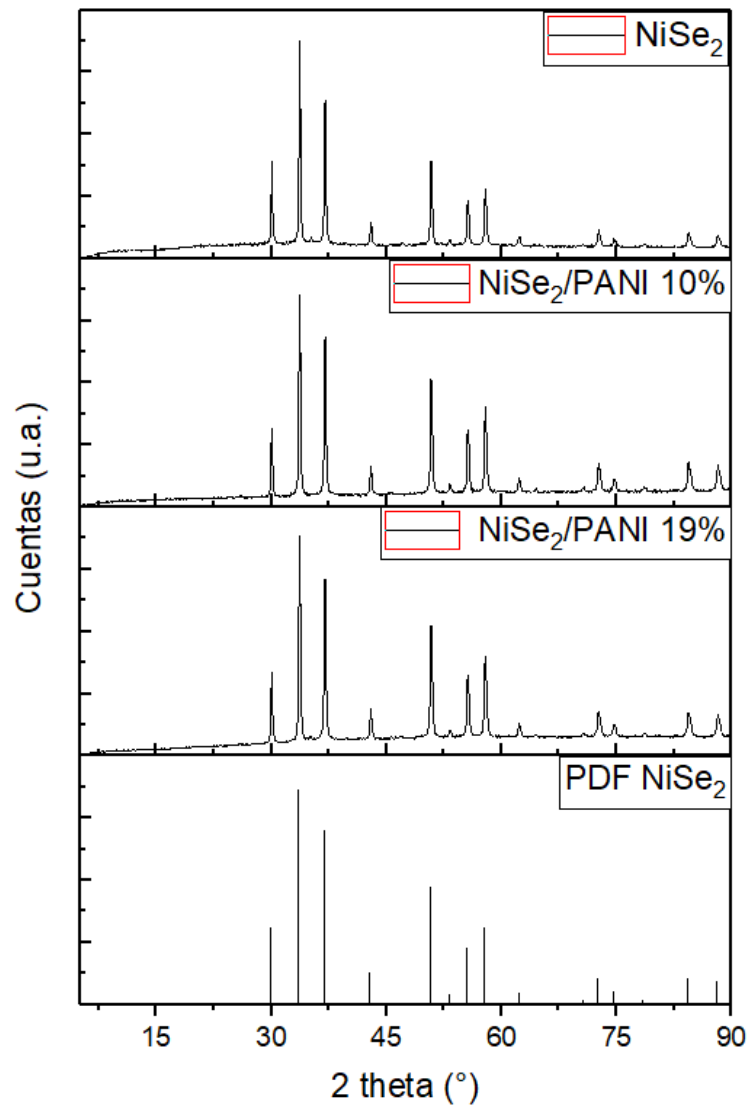


Figura 14. Difractograma de NiSe₂, NiSe₂/PANI 10%, NiSe₂/PANI 19% y la ficha de difracción 01-088-1711 del NiSe₂ fase tipo pirita

En el difractograma correspondiente a la polianilina mostrado en la Figura 15 se observa que la PANI presenta dos señales características en 20.4 ° y 25.08° en 2θ correspondientes a los planos cristalinos (020) y (110), respectivamente. Estas señales se pueden observar debido a que esta sal tiene la presencia de

polarones o defectos de carga que potencia su cristalinidad. En un plano de cristal particular, el grado de orientación de las cadenas de polímero se determina por la agudeza del pico. La cristalinidad de un polímero depende del grado de regularidad en la disposición de las cadenas de polímero. Por lo tanto, la cristalinidad aumenta a medida que la disposición de las cadenas de polímero se vuelve altamente ordenada y regular³⁷, sin embargo al momento de formar compósito con las nanopartículas de NiSe₂, las señales de difracción de las nanopartículas son mucho mayores que las del polímero, por lo que estas señales no se logran apreciar en los difractogramas del compósito.

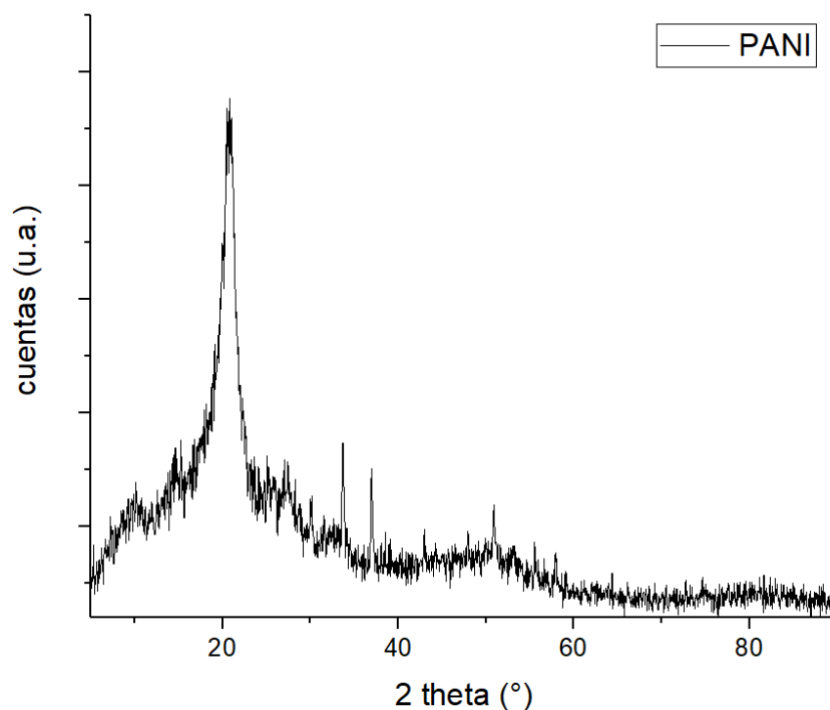


Figura 15. Difractograma de polianilina.

Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

La caracterización por FTIR se le realizó a la muestra sintetizada con PANI y al PANI que se usó como reactivo para realizar una comparación y de esta manera observar que la PANI no resulta afectada por las condiciones de síntesis.

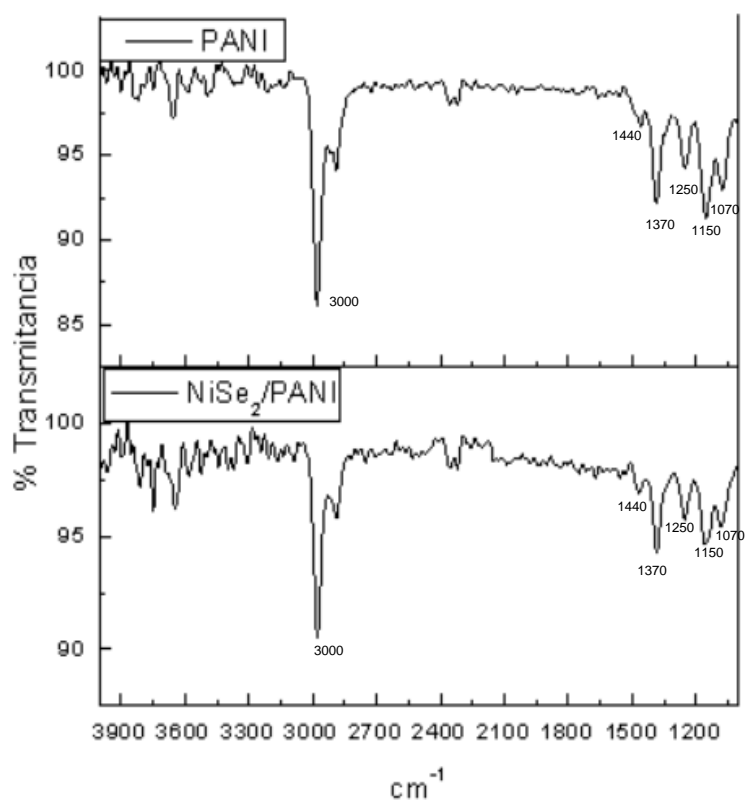


Figura 16. Espectro de FTIR de la polianilina y el compuesto NiSe₂/PANI

Como se muestra en la Figura 16, en ambos espectros se observan las mismas bandas características de la polianilina en su forma sal de emeraldina, las cuales aparecen en 1070 y 1150 cm⁻¹. Por otro lado en 1250 cm⁻¹ podemos observar una señal correspondiente a las vibraciones del enlace C-N, en 1370 cm⁻¹ observamos la vibración enlaces C-H de los anillos aromáticos, en 1440 cm⁻¹

1 observamos la vibración de los dobles enlaces C=C, y en 3000 cm⁻¹ podemos ver la vibración del enlace N-H, por lo que podemos inferir que la estructura de la PANI no se ve afectada por el método de síntesis empleado, lo que indica que la conductividad del polímero no se verá afectada, ya que se mantiene su forma conductora.

Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de observar morfológicamente, determinar el tamaño de partícula y conocer la distribución del compósito se realizó un análisis de las micrografías obtenidas con un FE-SEM, se obtuvieron micrografías tanto del NiSe₂/PANI a 10% y 19% p/p, así como de los componentes del compósito por separado (NiSe₂ y PANI), los tamaños de partícula fueron determinados utilizando el software imageJ. En la micrografía presentada en la Figura 17, a un aumento de 100,000 X se pueden observar las nanopartículas de NiSe₂, las cuales tienen un tamaño promedio de 60.01 nm con una desviación estándar de 17.87 nm, además se observan pequeños aglomerados de los cristales de NiSe₂. En la Figura 18, correspondiente a la micrografía a 8500 X de la polianilina, podemos observar un aglomerado del polímero de gran tamaño que parece tener la superficie sinterizada.

En las Figuras 19 y 20, a un aumento de 100,000 X se tienen las micrografías del compósito de NiSe₂/PANI de 19% y 10% donde podemos apreciar que la distribución de las partículas de NiSe₂ sobre la PANI se da de una manera uniforme y a pesar de que se observan aglomerados, el material no acumula

cargas en zonas específicas si no que se distribuyen a lo largo del material, el tamaño de partícula promedio obtenido es de 37.19 nm con una desviación estándar de 11.10 nm y 44.81 nm con una desviación estándar de 10.9 nm respectivamente.

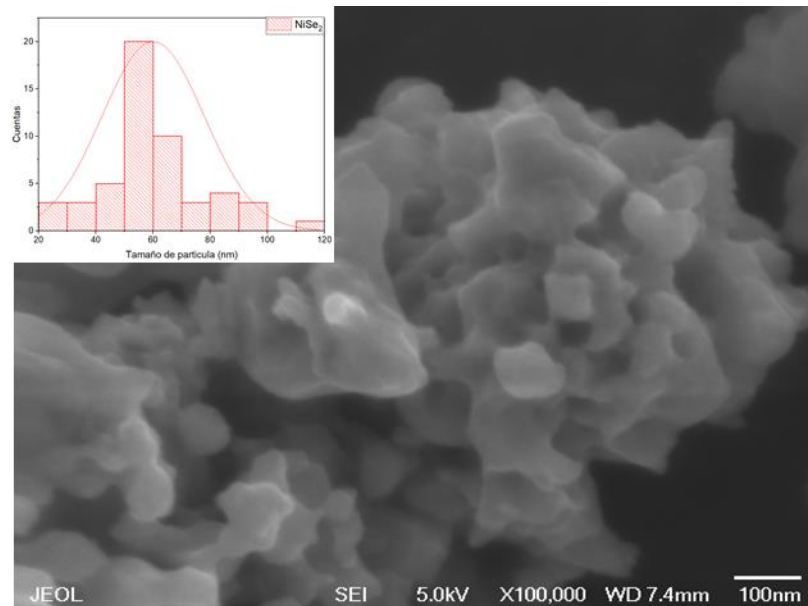


Figura 17. Micrografía FE-SEM nanopartículas de NiSe₂ sintetizadas por hidrotermal.

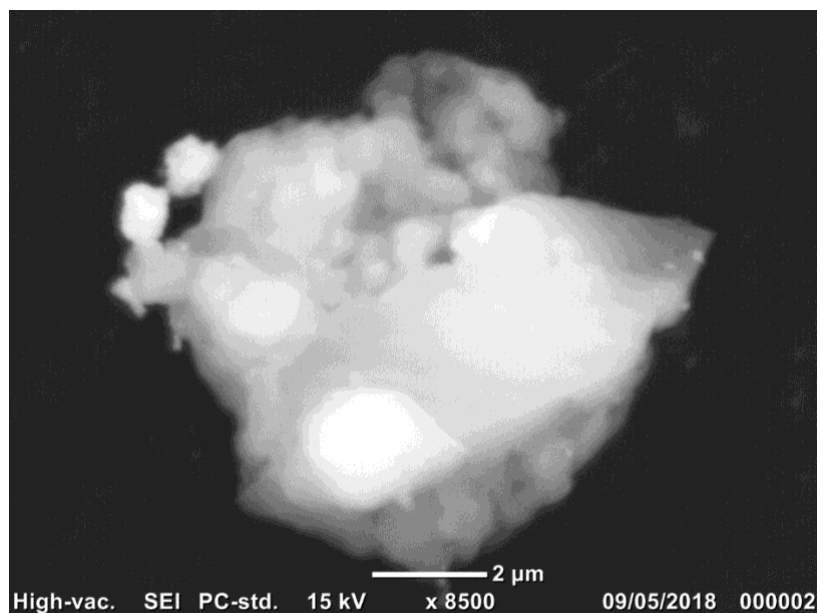


Figura 18. Micrografía SEM Polianilina después del ser sometida a las condiciones de reacción

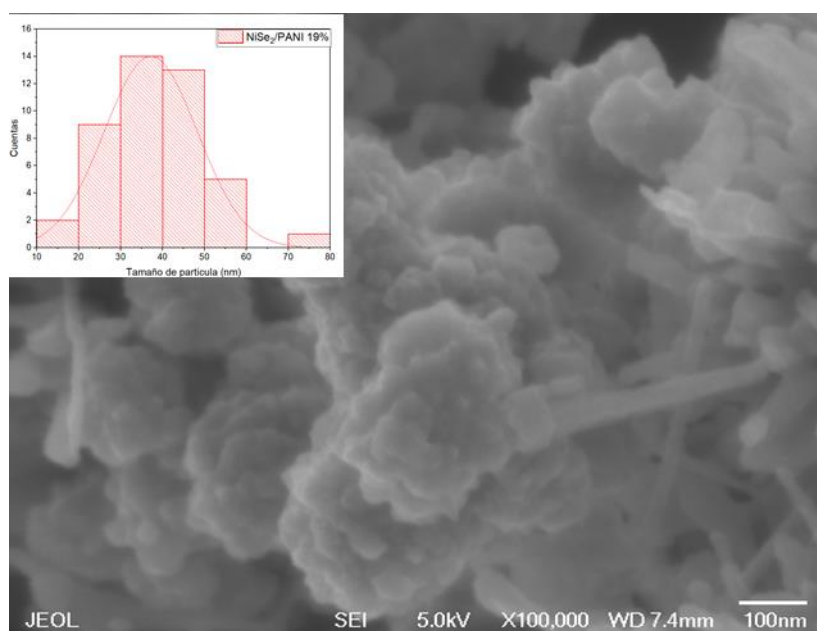


Figura 19. Micrografía FE-SEM del compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ 19%

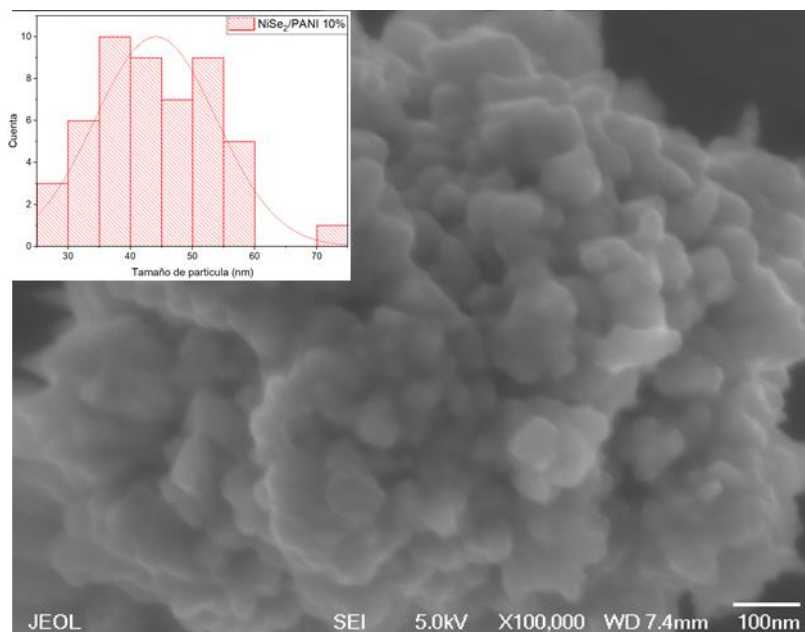


Figura 20. Micrografía FE-SEM del compuesto NiSe₂/PANI 10%

Microscopía electrónica de transmisión

Para obtener un análisis morfológico más profundo sobre el compuesto y observar el posicionamiento de los cristales de NiSe₂ sobre la polianilina, se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión de campo claro.

En las Figuras 20 a 23 se presentan las micrografías obtenidas del análisis de la muestra de NiSe₂/PANI 19%, de la cual podemos observar que en las micrografías presentadas en la Figura 21 se encuentra una distribución de los cristales de NiSe₂ sobre la matriz polimérica, gracias al software imageJ se midieron los tamaños de partícula, se graficaron las mediciones obtenidas y se realizó un histograma en el que se puede observar en la Figura 22 que el tamaño promedio de los cristales es de 27 nm.

Además, se logra apreciar que existen zonas de mayor concentración de cristales en comparación con las zonas más delgadas de la muestra, donde se puede apreciar de una mejor manera que los cristales se encuentran embebidos dentro de la matriz polimérica, no obstante, esto puede ser atribuido al tipo de técnica utilizada, debido a que lo que observamos son imágenes generadas por electrones transmitidos que atraviesan la muestra.

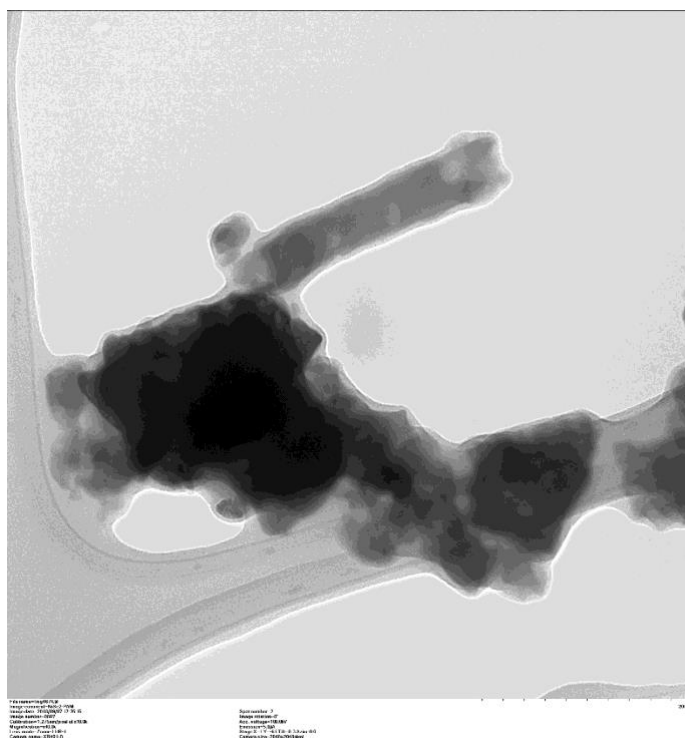


Figura 21. Micrografía del compuesto NiSe₂/PANI 19%

En las micrografías presentadas en las Figuras 23 y 24 se puede observar de una mejor manera que los cristales de NiSe_2 los cuales como se puede apreciar encuentran embebidos en el polímero, lo cual puede llegar a ser un problema

para el desempeño catalítico de este material ya que esto podría disminuir la interacción de las nanopartículas con electrolito en una celda, tomando lo anterior en cuenta se decidió hacer una disminución en la proporción de PANI en el compuesto de NiSe₂-PANI de 19% a un 10%.

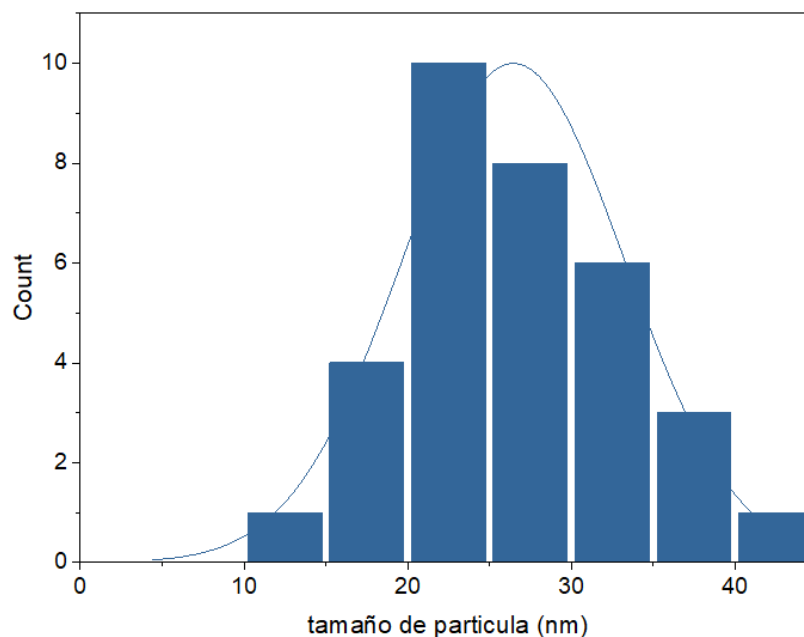


Figura 22 Distribución de tamaño de partícula de NiSe₂/PANI 19%

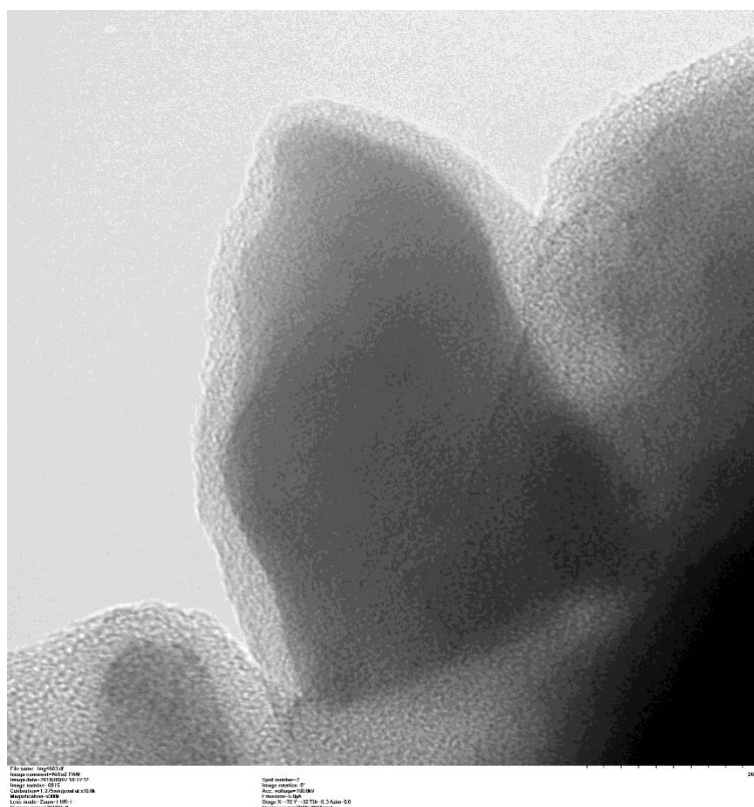


Figura 23. Micrografía de campo claro del compuesto NiSe₂/PANI 19%

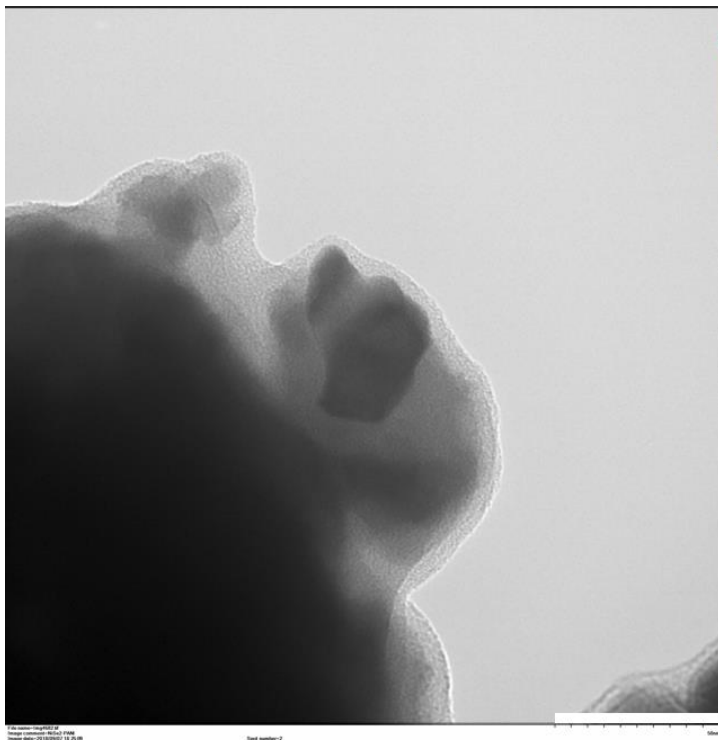


Figura 24. Micrografía de campo claro del compuesto NiSe₂/PANI 19 %

Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X

Esta técnica se llevó a cabo en el microscopio TEM, en la Figura 25 se muestra el mapeo elemental de del compuesto NiSe₂/PANI 19% obteniendo así la distribución de los elementos Se, Ni y C sobre esta muestra. En dicha Figura se puede observar que, a pesar de tener zonas de mayor concentración, los cristales de NiSe₂ se encuentran dispersos a lo largo de toda la muestra, lo que nos indica una buena distribución obtenida en la síntesis de este material compuesto, lo que supone un mejor desempeño como electrocatalizador.

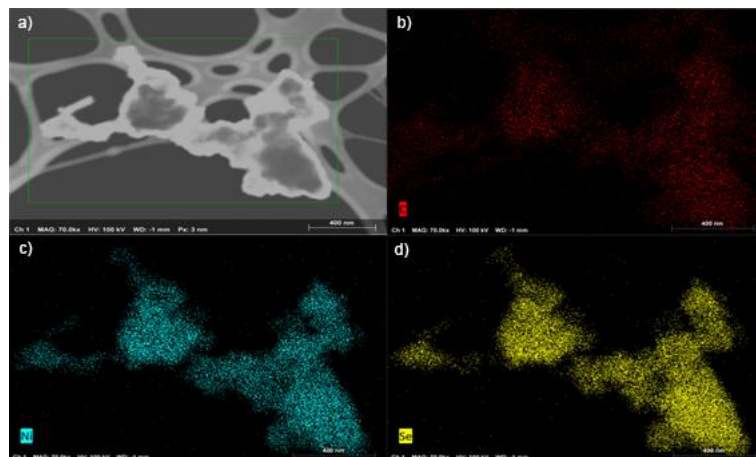


Figura 25. A) Micrografía TEM del compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ 19% utilizando el detector de EDXS, Mapeo para de la micrografía TEM de $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ para los elementos b) carbono, c) níquel, d) selenio.

Técnicas electroquímicas

Voltamperometría lineal de barrido

En la Figura 26 se muestran los voltamperogramas lineales, en ellos se observa el inicio de una reacción farádica a diferentes potenciales. En la Tabla 3 se presentan los valores de sobrepotenciales obtenidos a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 .

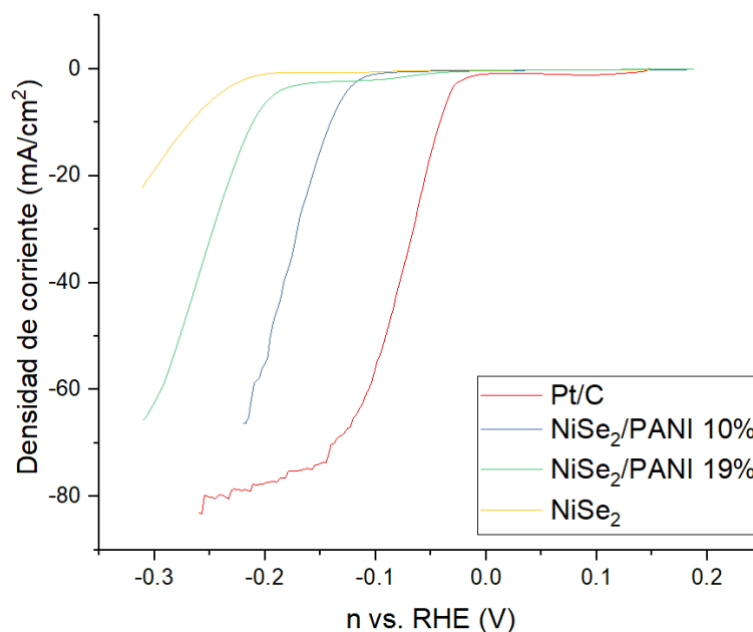


Figura 26. Voltamperograma LSV de los materiales sintetizados y Pt/C como referencia

Tabla 3. resumen de los sobrepotenciales obtenidos de los materiales sintetizados y Pt/C.

Material	Sobrepotencial (mV)
NiSe₂	269.43
NiSe₂/PANI 19%	212.32
NiSe₂/PANI 10%	140.10
Pt/C	42.44

Como se puede observar en la Tabla 3 el material con el menor sobrepotencial es el Pt/C, el valor obtenido es similar a lo reportado en la literatura. En la Figura 26 este material comienza a tener un comportamiento errático a partir de una densidad de corriente de 70 mA/cm², esto es debido a la generación de burbujas las cuales impiden el contacto de la solución con el electrodo de trabajo.

En Tabla 3 también se puede observar una notable diferencia entre los sobrepotenciales del NiSe₂/PANI 19% y NiSe₂/PANI 10%, los cuales son de 212.3 y 140.1 V, respectivamente. Como ya se mencionó anteriormente, cuando se obtiene un valor más grande de sobrepotencial se traduce a que se tiene una resistencia mayor, lo cual aumenta la energía requerida para que ocurra la reacción de HER. El comportamiento anterior se puede explicar con lo observado en las micrografías de TEM ya que los cristales de NiSe₂, que actúan como electrocatalizadores, se encuentran embebidos en ciertas zonas de la superficie del polímero, lo que perjudica su rendimiento.

Sin embargo, el sobrepotencial obtenido con NiSe₂ sin soporte de polímero fue de 269.43 mV, es decir, mayor que para las muestras que sí lo contenían. Esto se puede atribuir a que la distribución de los cristales en el polímero evita el aglomerado de estos, además de que el polímero favorece el transporte de los portadores de carga.

Para obtener las curvas de Tafel se tomaron los datos de las curvas de polarización y se regraficaron como sobrepotencial vs log densidad de corriente, dando como resultado las pendientes de Tafel que se aprecian en la Figura 27.

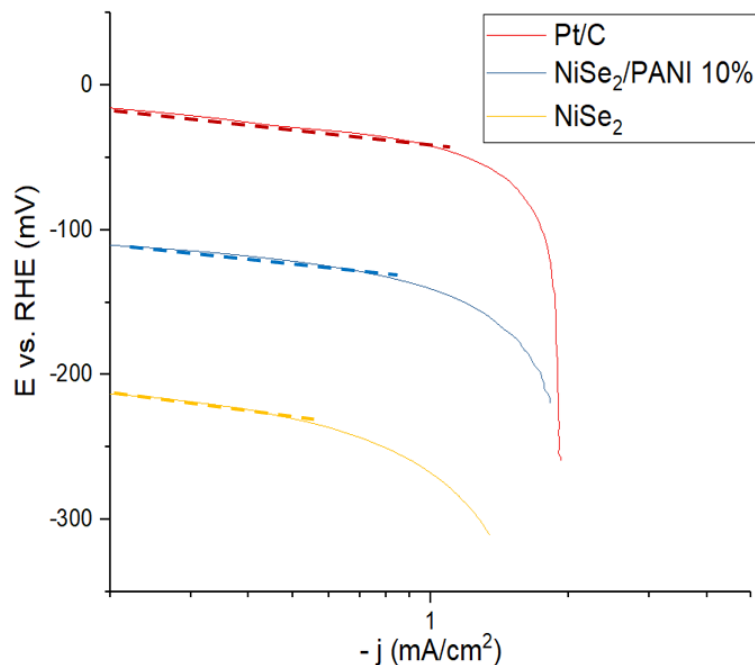


Figura 27. Pendientes de Tafel de NiSe₂/PANI, NiSe₂ y Pt/C

Dichas pendientes determinan la actividad cinética del material y como se observa el Pt/C obtuvo una pendiente de 34.8 mV/dec siendo la pendiente más pequeña y por lo tanto la que tiene una mayor actividad cinética, seguido por NiSe₂/PANI 10% que obtuvo 40.5 mV/dec y por último los cristales de NiSe₂ los cuales obtuvieron una pendiente 71 mV/dec. Tomando en cuenta la Ecuación 7 y las pendientes de Tafel podemos determinar los coeficientes de transferencia de cada uno de los materiales que utilizamos para catalizar la reacción de HER, como se puede observar en la Tabla 3 el material con menor coeficiente de transferencia son las nanopartículas de NiSe₂ con un valor de 0.604, el valor obtenido por el compuesto NiSe₂/PANI 10% es de 0.774, valor esta ligeramente por debajo del obtenido por el platino sobre carbón que fue de 0.806, estos valores que están relacionados con una mayor actividad en la reacción para

producir H₂ siendo los valores más cercanos a 1 los que indican la mayor cinética química.

Voltamperometría cíclica

Con el fin de realizar una comparación entre los ciclos, se tomaron 4 ciclos los cuales se graficaron, en la Figura 28 se observa el voltamperograma de los ciclos 2, 40, 80 y 101, los cuales presentan un sobrepotencial, para una producir una densidad de corriente de 10 mA/cm², de 155.1 mV, 155.2 mV, 159.3 mV y 158.8 mV vs RHE respectivamente.

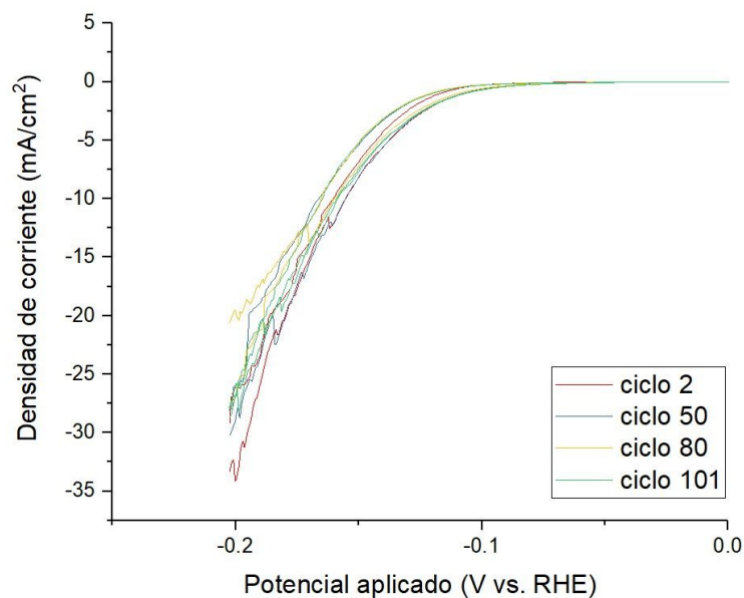


Figura 28 Voltamperograma CV de NiSe₂/PANI 10%

La cercanía de los sobrepotenciales nos indica que por al menos 100 ciclos para la reacción HER el sobrepotencial se mantiene estable, por otro lado, a

pesar de haber realizado las voltamperometrías cíclicas a una velocidad tan baja como 1 mV/s no se logra observa ninguna reacción alterna que pueda interferir con el buen desempeño que presenta el electrocatalizador de NiSe₂/PANI 10%.

Cronoamperometría

Con el fin de determinar la eficiencia del electrodo preparado con el compósito de NiSe₂/PANI se realizó un cronoamperograma en el cual se aplicó un potencial constante de 155 mV durante 18 h continuas dando como resultado el voltamperograma mostrado en la Figura 29. En esta Figura se puede apreciar la densidad de corriente producida por el electrocatalizador durante un periodo de 18 h en el que se observan distintas perturbaciones en el gráfico, las cuales representan la formación y desprendimiento de burbujas de H₂ en la superficie del electrodo.

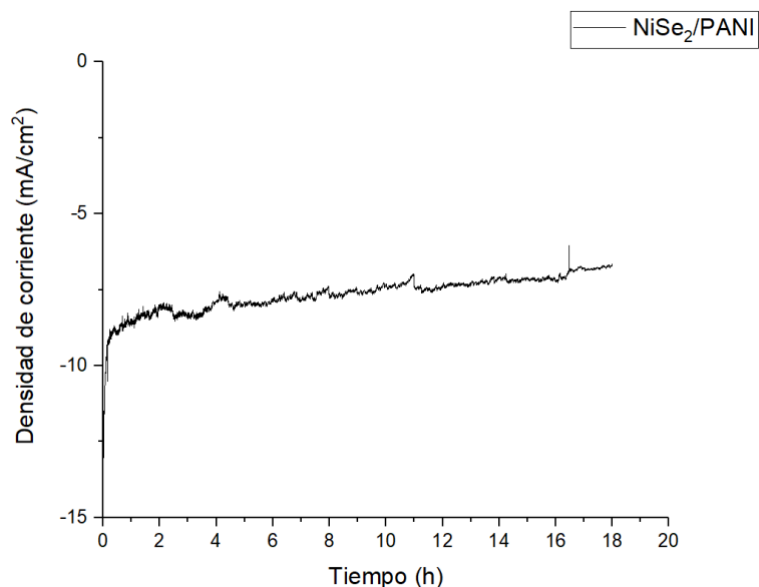


Figura 29 Cronoamperograma de NiSe₂/PANI 10% aplicando un potencial de 155 mV vs RHE.

Después de 18 h el compuesto de NiSe₂/PANI mantuvo una eficiencia del 75%, lo que demuestra no presenta degradación significativa del electrodo además de que este material demuestra potencial para su uso en procesos electroquímicos largos.

Realizando una comparación del desempeño presentado por el compuesto del material NiSe₂/PANI 10% con las nanopartículas de NiSe₂, las cuales fueron sintetizadas en las mismas condiciones de reacción, podemos observar que la presencia de la polianilina favorece la disminución de las resistencias que aumentan la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de HER.

5. CONCLUSIONES

Se logró obtener el compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ mediante el método de hidrotermal a condiciones de reacción menores a las reportadas para la síntesis del NiSe_2 , disminuyendo así el gasto energético para la producción de este electrocatalizador. La obtención de este compuesto se corroboró por diferentes técnicas de caracterización, mediante difracción de rayos X se comprobó que se obtuvo satisfactoriamente NiSe_2 con fase tipo pirita. Utilizando la espectroscopía de FTIR se observó que la PANI no presenta cambios estructurales al ser sometida a la temperatura y presión dentro del reactor de hidrotermal utilizados en la síntesis del compuesto.

A partir de las micrografías de TEM se logró observar la dispersión de los cristales de NiSe_2 a lo largo de la matriz polimérica, además de notar que el exceso de polianilina provoca que los cristales de NiSe_2 en el compuesto se embeban en el polímero, lo que afecta de manera negativa e importante al material como electrocatalizador.

El compuesto $\text{NiSe}_2/\text{PANI}$ 10% tuvo un comportamiento electroquímico sobresaliente al obtener un sobrepotencial de 140.1 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm², superando de manera notoria el sobrepotencial obtenido por los cristales de NiSe_2 que obtuvo 269.43 mV a la misma densidad de corriente. Además de que este compuesto presenta una pequeña pendiente de

Tafel la cual se acerca de manera importante a la presentada por el Pt/C comercial a lo cual se le puede atribuir que el material presenta una cinética similar a la presentada por el platino ya que el coeficiente de transferencia del electrodo de Pt/C es poco mayor al de NiSe₂/PANI 10%.

El electrodo preparado con el compuesto de NiSe₂/PANI 10% logra una eficiencia del 75% para la reacción HER después de 18 h de uso continuo, aplicando un potencial de 155 mV

Lo anterior lleva a concluir que la presencia de polianilina sí ayuda a disminuir el sobrepotencial del NiSe₂, además de mejorar la actividad catalítica, cumpliendo así la hipótesis presentada para este proyecto, por lo que este material compuesto es prometedor para su uso como electrocatalizador de la reacción HER.

6. REFERENCIAS

- (1) Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30 (7), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>.
- (2) SENER. SENER | Sistema de Información Energética | Generación bruta de energía eléctrica http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=DIIE_C05_ESP (accessed Sep 28, 2017).
- (3) Von Spakovsky, M. R.; Olsommer, B. Fuel Cell Systems and System Modeling and Analysis Perspectives for Fuel Cell Development. *Energy Convers. Manag.* **2002**, 43 (9–12), 1249–1257. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00011-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00011-0).
- (4) Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F. An Overview of Fuel Cell Technology: Fundamentals and Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 32, 810–853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>.
- (5) Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis; 2008. <https://doi.org/10.1021/ja803884k>.
- (6) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. **2010**, 6474–6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>.
- (7) Chem, J. M.; Gao, M.; Lin, Z.; Zhuang, T.; Jiang, J.; Xu, Y.; Zheng, Y.; Yu, S. Mixed-Solution Synthesis of Sea Urchin-like NiSe Nanofiber Assemblies as Economical Pt-Free Catalysts for Electrochemical H₂ Production †. **2012**, 13662–13668. <https://doi.org/10.1039/c2jm31916k>.
- (8) Zou, X.; Zhang, Y. Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (15), 5148–5180. <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>.
- (9) Zeng, K.; Zhang, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. Pergamon June 1, 2010, pp 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.

- (10) Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. Density Functional Theory Calculations for the Hydrogen Evolution Reaction in an Electrochemical Double Layer on the Pt(111) Electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9 (25), 3241–3250. <https://doi.org/10.1039/B700099E>.
- (11) Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Chang, K.-C.; Uchimura, M.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt Interfaces. *Science* (80-.). **2011**, 334 (6060), 1256–1260. <https://doi.org/10.1126/science.1211934>.
- (12) Li, J.; Zhao, Z.; Ma, Y.; Qu, Y. Graphene and Their Hybrid Electrocatalysts for Water Splitting. *ChemCatChem* **2017**, 9 (9), 1554–1568. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700175>.
- (13) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Biomimetic Hydrogen Evolution : MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. **2005**, 5308–5309.
- (14) Li, F.; Zhang, L.; Li, J.; Lin, X.; Li, X.; Fang, Y. Synthesis of Cu e MoS₂ / RGO Hybrid as Non-Noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Power Sources* **2015**, 292, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.173>.
- (15) Armstrong, F. A.; Belsey, N. A.; Cracknell, J. A.; Goldet, G.; Parkin, A.; Reisner, E.; Vincent, K. A.; Wait, A. F. 2009 Renewable Energy Issue Energy Research Production by Enzymes and Implications for Future Technology W. **2009**, No. 1. <https://doi.org/10.1039/b801144n>.
- (16) Xu, Y. F.; Gao, M. R.; Zheng, Y. R.; Jiang, J.; Yu, S. H. Nickel/Nickel(II) Oxide Nanoparticles Anchored onto Cobalt(IV) Diselenide Nanobelts for the Electrochemical Production of Hydrogen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52 (33), 8546–8550. <https://doi.org/10.1002/anie.201303495>.
- (17) Gao, M.-R.; Xu, Y.-F.; Jiang, J.; Yu, S.-H. Nanostructured Metal Chalcogenides: Synthesis, Modification, and Applications in Energy Conversion and Storage Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (7), 2986. <https://doi.org/10.1039/c2cs35310e>.
- (18) Zhou, H.; Wang, Y.; He, R.; Yu, F.; Sun, J. One-Step Synthesis of Self-Supported Porous NiSe₂ / Ni Hybrid Foam : An Ef Fi Cient 3D Electrode for Hydrogen Evolution Reaction. **2015**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.008>.
- (19) Liang, J.; Yang, Y.; Zhang, J.; Wu, J.; Dong, P.; Yuan, J.; Zhang, G.; Lou,

- J. Metal Diselenide Nanoparticles as Highly Active and Stable Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2015**, 7 (36), 14813–14816. <https://doi.org/10.1039/c5nr03724g>.
- (20) Kong, D.; Wang, H.; Lu, Z.; Cui, Y. CoSe₂ Nanoparticles Grown on Carbon Fiber Paper: An Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. **2014**.
- (21) Ding, S.; He, P.; Feng, W.; Li, L.; Zhang, G.; Chen, J.; Dong, F.; He, H. Novel Molybdenum Disulfide Nanosheets-Decorated Polyaniline: Preparation, Characterization and Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. Solids* **2016**, 91, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.12.009>.
- (22) K. Byrappa and Masahiro Yoshimura. *Handbook of Hydrothermal Technology*; William Andrew Inc., 2001. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375090-7.00001-3>.
- (23) Lester, E., Dunne, P., Chen, Y., & Al-Atta, A. *The Engineering of Continuous Hydrothermal/Solvothermal Synthesis of Nanomaterials*; 2018; pp 416–448.
- (24) Akhairi, M. A. F.; Kamarudin, S. K. Catalysts in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC): An Overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (7), 4214–4228. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.145>.
- (25) Aikens, D. A. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; 2009; Vol. 60. <https://doi.org/10.1021/ed060pa25.1>.
- (26) Kissinger P. T., Bott, A. W. *Electrochemistry for the Non-Electrochemist*. *Curr. Sep.* **2002**, 20, 51–54.
- (27) TONG, S. S.; WANG, X. J.; LI, Q. C.; HAN, X. J. Progress on Electrocatalysts of Hydrogen Evolution Reaction Based on Carbon Fiber Materials. *Chinese J. Anal. Chem.* **2016**, 44 (9), 1447–1457. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60958-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60958-1).
- (28) Su, P. C.; Chen, H. S.; Chen, T. Y.; Liu, C. W.; Lee, C. H.; Lee, J. F.; Chan, T. S.; Wang, K. W. Enhancement of Electrochemical Properties of Pd/C Catalysts toward Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Solution through Ni and Au Alloying. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (11), 4474–4482. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.173>.
- (29) Karim, N. A.; Kamarudin, S. K.; Loh, K. S. Performance of a Novel Non-Platinum Cathode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Energy Convers. Manag.* **2017**, 145, 293–307.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.003>.

- (30) Besenbacher, F.; Brorson, M.; Clausen, B. S.; Helveg, S.; Hinnemann, B. Recent STM , DFT and HAADF-STEM Studies of Sulfide-Based Hydrotreating Catalysts : Insight into Mechanistic , Structural and Particle Size Effects. **2008**, 130, 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.009>.
- (31) Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Design of Electrocatalysts for Oxygen- and Hydrogen-Involving Energy Conversion Reactions. Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry 2015, pp 2060–2086. <https://doi.org/10.1039/c4cs00470a>.
- (32) Castiller, W. J. Ciencia Ingenieria De Los Materiales; 2002.
- (33) Skoog, D. A.; James Holler, F.; Nieman, T. A. Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman - Principios de Análisis Instrumental (5ed, McGrawHill).Pdf. 2001, pp 1–856. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.034>.
- (34) Tang, C. Y.; Yang, Z. Transmission Electron Microscopy (TEM); Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- (35) Janas, D. Materials Chemistry; 2018; Vol. 2. <https://doi.org/10.1039/C7QM00427C>.
- (36) Welsh, W. N. Modern Electrochemistry 2A; 2002; Vol. 34. <https://doi.org/10.1007/b113922>.
- (37) Gawri, I.; Khatta, S.; Singh, K. P.; Tripathi, S. K. Synthesis and Characterization of Polyaniline as Emeraldine Salt. AIP Conf. Proc. **2016**, 1728, 2–6. <https://doi.org/10.1063/1.4946338>.

Resumen Autobiográfico

Francisco Javier Garcia Partida

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química
de los Materiales

Título de la tesis:

Síntesis del electrocatalizador NiSe₂/PANI para la obtención de H₂ a partir de la hidrólisis del agua.

Francisco Javier García Partida nació en Monterrey, N. L., México, el 11 de marzo de 1995. Hijo del Sr. Enrique Javier García Silva y de la Sra. Nadia Haydee Partida Piñon. Es el mayor de dos hijos, teniendo como hermano menor a Yael Alejandro.

En 2012 inició sus estudios de educación superior y en el año 2017 recibió el título de Licenciado en Química Industrial en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En agosto del mismo año recibió una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología para realizar estudios de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los materiales en la Universidad Autónoma de Nuevo León. Durante sus estudios de posgrado desarrolló la tesis de investigación titulada “Síntesis del electrocatalizador NiSe₂/PANI para la obtención de H₂ a partir de la hidrólisis del agua”, realizó un diplomado en microscopía electrónica de transmisión en la escuela de microscopía del Centro de Investigación en Materiales Avanzados sede Chihuahua. Como parte del desarrollo experimental de la tesis, Francisco realizó una estancia de investigación en el Centro de Investigación Científica de Yucatán.